

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CC FÍSICAS**

**Departamento de Física Aplicada III (Electricidad y Electrónica)**



**ANÁLISIS DE INTERFASES METÁLICAS Y SU  
MODIFICACIÓN POR BOMBARDEO IÓNICO**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTOR POR**

José Carlos Jiménez Sáez

Bajo la dirección de los Doctores:

Javier Domínguez Vázquez

Juan José Jiménez Rodríguez

**Madrid, 2004**

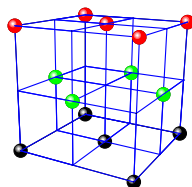
**ISBN: 978-84-669-1743-8**

**© José Carlos Jiménez Sáez, 2002**

**Universidad Complutense de Madrid**  
**Facultad de Ciencias Físicas**  
**Departamento de Física Aplicada III**  
**(Electricidad y Electrónica)**



***Análisis de Interfases***  
***Metálicas y***  
***su Modificación***  
***por Bombardeo Iónico***



Memoria que presenta:

**José Carlos Jiménez Sáez**

para optar al grado de:

**Doctor en Ciencias Físicas**

**Directores:**

**Javier Domínguez Vázquez**

**José Juan Jiménez Rodríguez**

**Madrid 2002**



**A mis padres**





## **Agradecimientos**

Quisiera expresar mi agradecimiento por la ayuda y apoyo recibidos a las personas que menciono a continuación sin las cuales esta tesis no hubiera salido adelante:

A mis directores de tesis Javier y José Juan por estos largos años intentando formarme en la investigación, y al mismo tiempo, ayudándome a madurar intelectualmente, y todo ello a pesar de la resistencia ofrecida.

A Mari Carmen por su colaboración, tiempo invertido en mi formación, y por tener siempre alguien a mi alcance cuando los problemas se me hacían insuperables.

A todos los miembros del Departamento de Electricidad y Electrónica con el cual llevo colaborando desde la finalización de mi carrera.

A mis compañeros de trabajo en la Cátedra de Física de la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Aeronáutica por su estímulo continuo.

A mi familia por apoyarme incondicionalmente en todo momento y por descargarme de otras labores durante los largos años de realización de esta tesis.



## 1ª PARTE: FUNDAMENTOS

1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1. Estructura de la Tesis.....	8
1.2. Desarrollo Histórico.....	11
1.3. Descripción del Proceso de Bombardeo.....	13
1.4. Fases del Bombardeo Iónico de Sólidos.....	16
1.5. Modelos en el Bombardeo Iónico.....	18
1.6. Interfases Metálicas.....	19
2. POTENCIALES DE INTERACCIÓN.....	21
2.1. Potenciales Culombianos Apantallados.....	23
2.2. Potenciales de Muchos Cuerpos en Metales.....	26
2.2.1. Método del Átomo Embebido (EAM).....	28
2.2.2. Potencial de Ackland.....	37
2.2.3. Análisis Comparativo.....	41
3. MODELOS ANALÍTICOS.....	43
3.1. Frenado Nuclear y Electrónico.....	43
3.2. Modelo de Balance Atómico.....	46
3.2.1. Condición de Estabilidad.....	46
3.2.2. Ecuación de Balance.....	47
4. MODELOS DE SIMULACIÓN.....	53
4.1. Modelo de Colisiones Binarias (BCA).....	54
4.1.1. Fundamentos de la BCA.....	54
4.1.2. Cinemática de una Colisión Elástica.....	55
4.1.3. Dinámica de una Colisión Elástica.....	57
4.1.4. Algoritmos de Simulación BCA.....	60
4.2. Dinámica Molecular (MD).....	60
4.2.1. Fundamentos Teóricos.....	61
4.2.2. Unidades Reducidas.....	61
4.2.3. Algoritmos de Integración.....	63
4.2.3.1. Algoritmo de Diferencias Centrales.....	64
4.2.3.2. Algoritmo de Fuerza Promedio.....	64
4.2.3.3. Algoritmos de Predicción-Corrección.....	65
4.2.3.4. Algoritmo de Smith y Harrison Jr.....	66
4.2.4. Intervalos Temporales.....	68
4.2.5. Cálculo de la Fuerza y de la Presión.....	69
4.2.6. Algoritmos de Localización de Vecinos.....	72
4.2.7. Colectividades Canónica y Microcanónica.....	73
4.2.8. Técnicas de Amortiguamiento.....	75
4.2.9. Pérdidas Inelásticas de Energía.....	76
4.3. Modelos Ab Initio y “Tight-Binding”.....	76
4.4. Comparación de los Modelos.....	77
5. CÓDIGOS NUMÉRICOS.....	79

5.1.	Código MC-TOPS Poliatómico-Dinámico .....	80
5.1.1.	Parámetros de una Colisión.....	81
5.1.1.1.	Efectos de Frontera entre Capas.....	86
5.1.2.	Algoritmo Principal del Código.....	89
5.1.3.	Efectos Dinámicos .....	91
5.2.	Código TOPSTUI .....	95
5.3.	Código MD-TOPS Multicapas.....	98
5.4.	Código AGC .....	101

## 2ª PARTE: APLICACIONES

6.	RESUMEN.....	103
7.	INTRODUCCIÓN.....	107
8.	RECOLOCACIÓN ATÓMICA PREFERENCIAL .....	109
8.1.	Introducción .....	109
8.2.	Análisis Teórico.....	110
8.3.	Predicciones de MC-TOPS .....	111
8.4.	Conclusiones.....	114
9.	MEZCLADO EN MULTICAPAS .....	115
9.1.	Estructuras Multicapa .....	116
9.2.	Cuantificación del Mezclado .....	118
9.3.	Dependencias del Mezclado.....	123
9.3.1.	Energía Depositada .....	124
9.3.2.	Volúmenes Atómicos Efectivos.....	125
9.3.3.	Distribución de Átomos Recolocados.....	127
9.3.4.	Efecto de la Estructura .....	128
9.4.	Conclusiones.....	128
10.	DEPENDENCIAS DEL MEZCLADO EN UNA INTERFASE .....	131
10.1.	Velocidad de Mezclado.....	132
10.2.	Procesos Atómicos en la Interfase .....	135
10.2.1.	Energía Depositada en Colisiones Primarias .....	135
10.2.1.1.	Energía Umbral de Mezclado.....	138
10.2.2.	Flujo de Átomos a través de la Interfase.....	139
10.2.3.	Rango Medio de Átomos Recolocados .....	145
10.3.	Volúmenes Atómicos Efectivos.....	148
10.4.	Efectos Asociados al Sentido del Bombardeo.....	152
10.5.	Conclusiones.....	154
11.	INFLUENCIA DEL MODELO EN LAS PREDICCIONES DE MEZCLADO: MEJORAS ....	157
11.1.	Modelos Monte Carlo .....	158
11.1.1.	Códigos DYNA y TRIDYN.....	159
11.2.	Velocidad de Mezclado para Diferentes Modelos .....	161
11.3.	Energías Características del Blanco .....	164

11.4.	Nuevo Modelo de Simulación.....	166
11.5.	Procesos Atómicos en la Interfase.....	170
11.5.1.	Flujo Colisional a través de la Interfase.....	171
11.5.2.	Secciones Eficaces de Recolocación.....	172
11.5.3.	Rango Medio y Átomos Desplazados.....	174
11.6.	Posición de la Interfase.....	176
11.7.	Conclusiones.....	179
12.	ESTRUCTURA DE INTERFASES METÁLICAS.....	181
12.1.	Aplicaciones Tecnológicas.....	182
12.2.	Análisis de Distancias en una Interfase.....	184
12.3.	Potenciales para la Descripción de Interfases.....	187
12.4.	Energía Potencial en una Interfase Ni/Pd(001).....	188
12.5.	Interfase Ni/Cu(001): Desacoplo de Red Pequeño.....	191
12.5.1.	Detalles del Modelo.....	192
12.5.2.	Proceso de Relajación.....	194
12.5.3.	Distancias Atómicas.....	198
12.5.4.	Tensión y Deformación.....	204
12.5.5.	Energía de la Interfase.....	206
12.5.6.	Conclusiones.....	209
12.6.	Sistemas Tricapa Ni/Cu/Ni(001) y Cu/Ni/Cu(001).....	211
12.6.1.	Detalles del Modelo.....	212
12.6.2.	Distancias Atómicas y Deformaciones.....	212
12.6.3.	Conclusiones.....	218
12.7.	Interfase Au/Cu(001): Desacoplo de Red Grande.....	219
12.7.1.	Detalles del Modelo.....	219
12.7.2.	Proceso de Relajación.....	221
12.7.3.	Distancias Atómicas.....	225
12.7.4.	Energía de la Interfase.....	228
12.7.5.	Conclusiones.....	231
13.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO.....	233
14.	APÉNDICE.....	237
14.1.	Unión entre un Potencial de Muchos Cuerpos y un Potencial Binario.....	237
14.1.1.	Unión del Potencial del EAM.....	238
14.1.2.	Unión del Potencial de Ackland.....	239
14.2.	Minimización N-Dimensional.....	241
14.2.1.	Métodos de Establecimiento de Direcciones.....	241
14.2.2.	Métodos Gradiente Conjugado.....	244
15.	BIBLIOGRAFÍA.....	247



1ª PARTE:  
FUNDAMENTOS





## 1. INTRODUCCIÓN

En esta tesis se ha intentado profundizar en una pequeña parte de la Física del Estado Sólido, en concreto, en aquella que estudia las propiedades de sólidos multicomponentes. Este tipo de sistemas se crean con la finalidad de mejorar las propiedades físicas de los materiales puros. Uno de los procedimientos de los que dispone el hombre para sintetizar este tipo de estructuras consiste en bombardear con iones sistemas de capas superpuestas cada una ellas formadas por un elemento. El control del proceso físico de mezclado que tiene lugar durante el bombardeo es un avance clave y fundamental para fabricar sólidos multicomponentes con una composición apropiada y, por tanto, con unas características determinadas. Éste ha sido el objetivo fundamental que ha guiado todos los esfuerzos de investigación realizados por el autor.

En el inicio del desarrollo de esta tesis se había caracterizado analíticamente el mezclado de estructuras tipo marcador (lámina muy delgada en el seno de un sólido), siendo poco menos que inabordable el mezclado de sistemas multicapas por medio de estos modelos. Las herramientas de simulación que plantean la resolución de las ecuaciones de movimiento tipo dinámica molecular no ofrecían mejores resultados por sus elevadas exigencias temporales, llegando a ser casi inaplicables para el estudio de estos sistemas tan complejos. Por este motivo se optó por abordar el problema desde el punto de vista de las simulaciones Monte Carlo en la aproximación de interacciones de sólo dos partículas. Los códigos de este tipo que simulaban el bombardeo de materiales puros o con una impureza

diluida eran herramientas consolidadas entonces. Se necesitaba, por tanto, generalizar dichos códigos para que contemplaran la posibilidad de investigar procesos de mezclado de cualquier número de especies atómicas. Éste fue el primer paso dado en la elaboración de esta tesis. Muy pronto, el desarrollo espectacular de la industria de ordenadores empezó a posibilitar la utilización de la dinámica molecular para describir esta clase de fenómenos físicos. Esta herramienta es, sin duda, mucho más potente que los métodos Monte Carlo. Los primeros ordenadores y códigos de dinámica molecular sólo posibilitaban realizar estudios de defectos en Cu ó Si, o bombardeos a baja energía de estos sistemas. El objetivo era claro, se debían incorporar, en estos códigos, potenciales empíricos de diferentes elementos y generar estructuras multicapas para iniciar el estudio de los procesos y propiedades relacionados con las interfases de diferentes elementos y con su bombardeo iónico. Dado que hablamos de sistemas con estructura cristalina se debía prestar especial atención al hecho de crear sistemas multicapas físicamente plausibles. Éste ha sido nuestro empeño en estos últimos años.

### 1.1. Estructura de la Tesis

En este trabajo hemos analizado, por una parte, el proceso de bombardeo de láminas de materiales puros con el fin de producir sólidos compuestos mediante el mecanismo del bombardeo iónico; y por otra, nos hemos adentrado en las propiedades físicas a escala microscópica de las interfases metálicas.

Nuestro *primer objetivo* ha sido estudiar el proceso de formación de materiales compuestos a partir de estructuras multicapa utilizando el bombardeo iónico. Para llevarlo a cabo hemos tenido que realizar una amplia comprensión de los procesos de recolocación asociados al bombardeo de sólidos con partículas y, en concreto, del mezclado atómico. Nuestras herramientas de trabajo han sido las técnicas de simulación basadas en la aproximación de colisión binaria (BCA).

Como *segundo objetivo*, hemos intentado entender la estructura cristalina de las interfases metálicas y sus propiedades mecánicas, propiedades que revierten en ciertos materiales como los magnéticos en una serie de características de anisotropía con bastantes aplicaciones tecnológicas, o que simplemente afectan al principal uso al que se destinan los metales, la conducción eléctrica. No olvidemos que este tipo de interfases aparecen continuamente en los circuitos integrados. Indudablemente el conocimiento de la estructura de una interfase no ha sido sino un paso previo para el

estudio del mezclado por bombardeo utilizando como herramienta la dinámica molecular. De esta manera, este segundo objetivo confluye con el primero.

Esta tesis se halla dividida en dos partes, una primera que hemos titulado FUNDAMENTOS, y una segunda llamada APLICACIONES. La primera parte (FUNDAMENTOS) se halla dedicada al estudio de los fundamentos de todas las herramientas analíticas y de simulación utilizadas o desarrolladas en esta tesis. En esta parte, discutimos las características de los potenciales que modelan las propiedades de los sólidos, el modelo analítico en el que se basa la ecuación de balance, y la teoría de frenado continuo de partículas con la materia. Analizamos también el modelo de colisiones binarias desde el punto de vista cinemático y dinámico. Discutimos los elementos fundamentales de los códigos de dinámica molecular: unidades, algoritmos de integración y de localización de vecinos. Acabamos con una descripción detallada de los códigos desarrollados por el autor de esta tesis, en especial, los códigos MC-TOPS poliatómico-dinámico, TOPSTUI, MD-TOPS multicapas y AGC.

La segunda parte de esta tesis (APLICACIONES) se dedica al estudio de procesos físicos de recolocación en materiales multicomponentes y en interfases, y al estudio microscópico y cristalino de las interfases metálicas. Empezamos comparando las predicciones del código MC-TOPS con otros códigos Monte Carlo en el proceso de recolocación atómica preferencial. Después abordamos el tema del mezclado en multicapas y en bicapas amorfas tratando de averiguar su dependencia respecto de todas las magnitudes involucradas. Para ello usamos el código TOPSTUI. También creamos un modelo cuyas predicciones de mezclado se encuentran próximas a resultados experimentales. Por último, discutimos las características encontradas en diferentes interfases metálicas utilizando el código de dinámica molecular MD-TOPS y el código de minimización energética AGC, basado en el algoritmo del gradiente conjugado.

Desde el punto de vista de los procesos físicos analizados, esta tesis tiene dos líneas de investigación claras: el estudio de los *procesos de mezclado atómico* y el análisis de las *propiedades microscópicas de las interfases metálicas*. En la primera línea tratamos los efectos de *recolocación preferencial* y el *mezclado de materiales amorfos puros dispuestos en bicapas y multicapas*. Nos interesa especialmente el mezclado que se produce en la etapa colisional del bombardeo. En la etapa post-colisional se aplica un modelo de relajación basado en la ecuación de balance. La etapa térmica del bombardeo no será tratada por lo que hablaremos de experimentos a baja temperatura que eviten fenómenos apreciables de difusión realizada por radiación, especialmente en metales donde las energías de migración de defectos son bajas. Más específicamente, realizaremos un estudio del mezclado atómico calculando las funciones de recolocación a través de una simulación Monte Carlo, y posteriormente, introduciremos dichas funciones en la ecuación de balance para calcular la evolución con la dosis de los

perfiles de concentración de diferentes interfases. En nuestro estudio utilizaremos una versión generalizada<sup>1</sup> de la ecuación de balance derivada en 1982 por Sigmund et al.<sup>2</sup>. Esta generalización consiste en la inclusión del efecto de los iones en la misma. Este hecho nos permitirá analizar también procesos de mezclado a alta dosis, que son procesos que se alejan notablemente del comportamiento lineal encontrado a baja dosis. En definitiva, la ecuación de balance se convierte en una herramienta muy potente para tratar fenómenos de mezclado, implantación y eyección.

Como segunda línea importante de investigación seguida en la tesis podemos citar el estudio de las *propiedades microscópicas de interfases metálicas*. En esta parte del trabajo dejamos a un lado los sólidos amorfos para centrarnos en sistemas con estructura cristalina. El hecho de querer detallar propiedades de los materiales a escala atómica nos obliga, por un lado, a trabajar con una herramienta más potente como es la dinámica molecular, y por otro, a utilizar potenciales de tipo empírico mucho menos generales que los utilizados en la primera línea de investigación. De esta manera, nos enfrentamos al problema de la simulación de interfases metálicas de determinados elementos cristalinos tales como Au, Ni ó Cu. Analizada la estabilidad de estas interfases, nos interesará que éstas se encuentren en el estado más próximo posible al que podamos encontrar en un crecimiento epitaxial. Para ello, utilizaremos el método del gradiente conjugado con el cual llevaremos a estos sistemas a una situación de mínimo energético.

Por último, queremos recalcar la importancia, traducida en ventajas, de las simulaciones por ordenador en el estudio de la Física del Estado Sólido; relevancia que ha servido de motivación para la elaboración de esta tesis y de otras precedentes<sup>3,4</sup>. Los resultados obtenidos por modelos analíticos en procesos de bombardeo son valores medios de los efectos de iones individuales en el sólido y hacen uso de magnitudes estadísticas como secciones eficaces. Las características individuales del bombardeo con un único ion permanecen ocultas. Las simulaciones por ordenador tratan con iones únicos y pueden revelar detalles de la interacción que no son descritos en la formulación analítica del problema<sup>5</sup>. Las medidas experimentales, por su parte, sólo reflejan resultados colectivos. Por tanto, las simulaciones pueden llenar en muchas ocasiones el vacío existente entre los modelos analíticos y las medidas experimentales. Pueden usarse así para aseverar la validez de modelos basados en aproximaciones simples<sup>6</sup>. Sin embargo, esto no menoscaba la importancia de los resultados analíticos, pues éstos proporcionan valores cualitativos para muchas combinaciones de variables dentro de los límites de validez de la teoría. Indiquemos, por último, que el desarrollo de potentes herramientas para examinar el daño producido por un único ion como la microscopía de efecto túnel (“scanning tunneling microscopy” STM) y la microscopía de fuerza atómica (“atomic force microscopy” AFM) acercan cada vez más los experimentos y las simulaciones por ordenador.

## 1.2. Desarrollo Histórico

La modificación de materiales por haces de iones energéticos es un campo de conocimiento relativamente nuevo que se ha desarrollado impulsado por la producción de dispositivos electrónicos de estado sólido. El primer intento de usar partículas energéticas cargadas para hacerlas incidir sobre sólidos se remonta a los experimentos de descargas luminiscentes del siglo XIX; ensayos tipificados en el trabajo de Grove<sup>7</sup>, el cual midió la erosión de una superficie sometida a bombardeo iónico. Las ventajas potenciales de la implantación fueron advertidas pronto<sup>8</sup>. De 1957 data la patente de Shockley<sup>9</sup> para la técnica de la implantación iónica. Con anterioridad a 1960, la mayoría del interés teórico y experimental en el bombardeo iónico fue estimulado por los problemas de daño producido por la radiación de los fragmentos de fisión que se generaban en los reactores nucleares<sup>10</sup>. Este proceso mostraba además los efectos a muy largo plazo, hecho que hizo sugerir el estudio del bombardeo iónico por simulación.

La implantación iónica se empezó a utilizar en la fabricación de dispositivos electrónicos en la segunda mitad de los años 60, en concreto, en el dopado de semiconductores. El proceso de implantación iónica era atractivo porque el dopado podía ser realizado con una menor dispersión en la localización de impurezas que con las técnicas de difusión. Por tanto, las ventajas más importantes de la implantación iónica eran la rapidez, homogeneidad, reproducibilidad del proceso de dopado y la exacta controlabilidad del número de átomos de impureza introducidos<sup>11,12</sup>. No olvidemos que en el proceso de fabricación de dispositivos era necesario disponer de múltiples capas de Si tipo p (B implantado) o tipo n (As implantado) en patrones muy precisos. Por el contrario, su principal desventaja era la mayor densidad de defectos en las zonas implantadas como consecuencia del daño inducido por la irradiación, daño que hacía necesario un recocido (“annealing”) para recrystalizar la red. En 1970, la implantación iónica había adquirido ya una amplia aceptación comercial, y por tanto, tenía el futuro asegurado como una parte fundamental de la fabricación de microcircuitos. El empuje tecnológico de la industria de la microelectrónica estimuló nuevas investigaciones sobre los procesos básicos que llevaba asociado el bombardeo iónico.

Aunque el acicate fundamental residía en el dopado de semiconductores, también se investigaron otras posibilidades interesantes de la utilización de haces de iones para alterar las propiedades ópticas, mecánicas y de corrosión de otros materiales como los metales. En este sentido podemos citar los estudios relacionados con reactores de fusión. El conocimiento de la estabilidad de los defectos y de la dependencia del daño con la temperatura, la dosis y la velocidad de la dosis es un aspecto muy importante para el desarrollo de nuevos materiales para estos reactores.

A la par que tenía lugar el desarrollo experimental y tecnológico aparecían los primeros estudios teóricos. Estudios en los que se analizaban los procesos de frenado de los átomos en un sólido y los procesos de generación de daño, junto con otros efectos secundarios derivados de las pérdidas energéticas tales como la relajación estructural. En este sentido destacan los trabajos analíticos sobre átomos eyectados de Sigmund<sup>13,14</sup>, y la teoría LSS sobre rangos y frenado de iones en sólidos de Linhard et al.<sup>15</sup> que posteriormente perfeccionaría el propio Sigmund<sup>16</sup>, Brice<sup>17</sup> y Winterbon<sup>18</sup>. La teoría de rangos permitió controlar de manera precisa la concentración y distribución espacial de los iones implantados en un sólido, lo que dio lugar muy pronto a la miniaturización de los dispositivos electrónicos.

Por otra parte, también adquirirían gran importancia los procedimientos de simulación por ordenador. Históricamente Alder y Wainwright<sup>19</sup> fueron los primeros en adentrarse en este terreno de la investigación en el año 1957. Las primeras simulaciones de perfiles de implantación basadas en el método Monte Carlo fueron hechas al año siguiente por Bredow et al.<sup>20</sup>, y continuadas por otros autores como Yoshida<sup>21</sup>. En 1960, Gibson et al.<sup>22</sup> abrieron un nuevo campo de investigación utilizando la dinámica molecular para realizar el estudio del daño de un monocristal irradiado con partículas energéticas. El grupo de Vineyard<sup>23</sup> fue el primero en utilizar las simulaciones de computadora para estudios de daño por irradiación. Uno de los principales logros de esta incipiente técnica fue el descubrimiento en simulaciones de colisión binaria, por parte de Robinson y Oen<sup>24</sup>, del proceso de canalización del ión. Posteriormente, este efecto sería comprobado experimentalmente.

Abiertas las sendas y teniendo el empuje tecnológico de la fabricación de dispositivos en microelectrónica, se empezaron a analizar profusamente procesos de la fase colisional por medio de técnicas basadas en la aproximación de colisión binaria (BCA)<sup>25-27</sup>. La fase colisional suele ser en muchos procesos la fase dominante o preponderante en los resultados finales (perfiles de implantación, distribuciones de daño, energía depositada, etc.). Posteriormente, todos estos estudios se han ido reemplazando poco a poco por otros basados en la resolución de las ecuaciones de movimiento (técnicas de dinámica molecular MD). Todo ello a medida que se han ido superando las limitaciones de los ordenadores en lo referente a los tiempos de simulación y al número de partículas involucradas. Especialmente la introducción de máquinas con procesamiento paralelo ha permitido simular sistemas que contienen del orden de millones de átomos. Estas mismas limitaciones temporales obligaron a que las fases posteriores a la colisional se caracterizaran en un primer momento por modelos analíticos tales como la ecuación de balance o la ecuación de difusión. Hoy en día, el avance tecnológico de las computadoras ha permitido estudiar procesos de etapas posteriores a la colisional mediante las técnicas de simulación de MD.

La implantación iónica es actualmente la técnica más ampliamente utilizada para el dopado de semiconductores. Las energías de implantación usadas en la industria de semiconductores van desde 10 *keV* hasta 1 *MeV*. La energía requerida para la tecnología de dopado decrecerá en los próximos años a valores menores que 1 *keV* con el fin de conseguir perfiles de dopado poco profundos. Las previsiones industriales<sup>28</sup> de 1994 anticipaban tamaños de dispositivos electrónicos de 0.07  $\mu\text{m}$  en el año 2010. En 1995 este tamaño era de 0.35  $\mu\text{m}$ <sup>29</sup>. Por su parte, los métodos de simulación por ordenador son actualmente una consolidada herramienta de estudio de los procesos atómicos en sólidos y de muchos otros campos de la Física<sup>30</sup>, actuando como nexo de unión entre los modelos analíticos y sus predicciones, y los resultados experimentales.

Finalmente, a modo de resumen diremos que en nuestros días se ha llegado a un conocimiento bastante detallado de procesos tales como la penetración del ión, su pérdida de energía, el daño que provoca, la erosión y los cambios topográficos sufridos por la superficie. También se han hecho considerables avances en el conocimiento de los procesos posteriores a la implantación como la eliminación del daño de irradiación, el comportamiento durante el recocido, el crecimiento cristalino, la estabilidad de aleaciones producidas por implantación. En el área de los no semiconductores, la implantación no ha tenido todo el impacto que se le anticipaba en sus inicios. Sin embargo, en la actualidad es una herramienta importante en el estudio de los fenómenos metalúrgicos, y se utiliza profusamente como método de cambiar las propiedades superficiales de los metales, tales como la resistencia a la corrosión, fricción o dureza.

### 1.3. Descripción del Proceso de Bombardeo

Al incidir un ion sobre un blanco sólido, el ion puede penetrar en el blanco o ser retrodispersado. Los iones retrodispersados llevan información de los átomos con los que han colisionado dando lugar a diversas técnicas de caracterización de materiales<sup>31-33</sup>.

Si el ion penetra, sufrirá una serie de colisiones con los átomos del blanco, perdiendo energía tanto elásticamente, debido a la colisión con otros núcleos, como inelásticamente, debido a la colisión con la nube de electrones, hasta quedar atrapado en el sólido, dando lugar al proceso de mayor aplicación dentro del campo de la interacción de iones con la materia, la *implantación iónica*<sup>11,34</sup>. En la Fig. 1a



aparece representado el proceso de cambio de composición que tiene lugar en el blanco después del proceso de bombardeo con muchos iones.

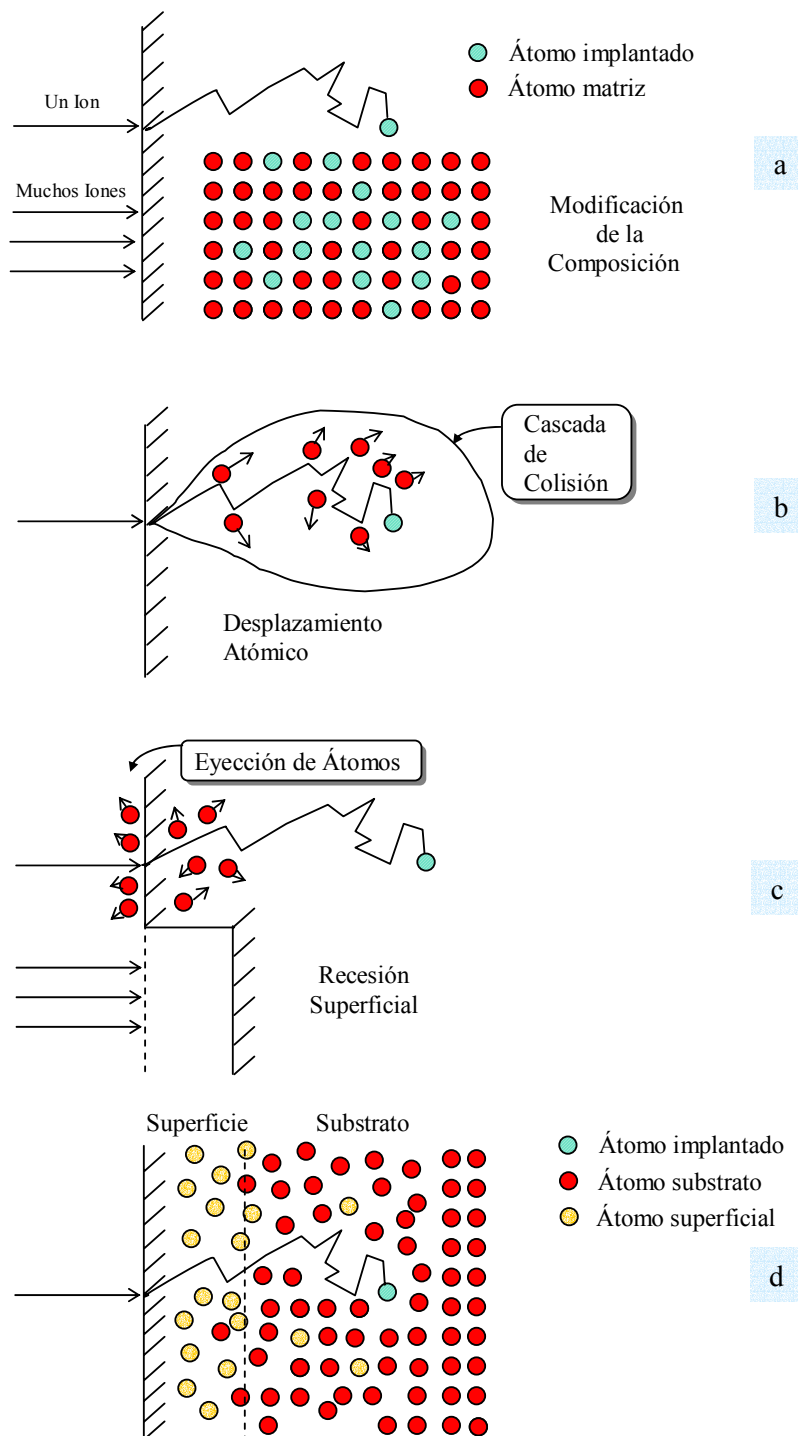


Fig. 1. Procesos fundamentales de modificación de materiales por bombardeo iónico:  
a) Implantación Iónica, b) Dañado, c) Eyección y d) Mezclado Atómico.

Las pérdidas inelásticas de energía en el sólido por frenado electrónico dan lugar a fenómenos de ionización y excitación que llevan a la emisión de radiación en forma de rayos X, fotones, electrones secundarios (“Auger”). Estos fenómenos constituyen también una fuente adicional de caracterización de materiales<sup>33,35</sup>.

Sin embargo, no sólo los iones son los únicos átomos moviéndose en el sólido. Los átomos con los que colisiona pueden ser puestos en movimiento si reciben una cantidad de energía suficiente como para romper los enlaces que los ligan a sus vecinos, a estos átomos se les llama de *primera generación o primarios*. Estos átomos sufrirán un proceso de frenado similar al del ion, experimentando pérdidas inelásticas por interacción con los electrones, y colisionando a su vez con otros átomos del sólido, que a su vez pueden ser puestos en movimiento, en cuyo caso se convierten en átomos de *segunda generación*; estos átomos podrán poner en movimiento a otros átomos del sólido, y así sucesivamente. A todo este conjunto de generaciones sucesivas de átomos en movimiento se le denomina *cascada*. Obsérvese el proceso de desplazamiento atómico producido por un ion en la Fig. 1b. La diferencia entre un primario y un átomo de una generación posterior reside en que el primero tiene alta energía y direccionalidad, es decir, su dirección de movimiento se halla claramente marcada por la trayectoria del ion; y el segundo tiene baja energía y direccionalidad. Esta direccionalidad es cada vez menor cuanto mayor es el orden de la generación, esto es así hasta el punto de que los átomos de generaciones posteriores a la primera constituyen prácticamente una cascada isótropa.

Tras el proceso de bombardeo tendremos un cristal *dañado*<sup>36</sup>, esto es, un cristal con multitud de defectos. Todo átomo incorporado a la cascada deja tras de sí una vacante. Al mismo tiempo todo átomo frenado en la red quedará insertado, bien en una posición intersticial, bien en una sustitucional. Las vacantes e intersticiales pueden dar lugar a aglomerados que degeneren en lazos de dislocaciones o defectos estructurales mayores. Además, algunos átomos de la cascada pueden alcanzar la superficie y, bajo ciertas condiciones, salir despedidos del sólido, fenómeno conocido como *eyección*<sup>13,37,38</sup> (“sputtering”). Este proceso cuenta con gran número de aplicaciones como, por ejemplo, el crecimiento de películas delgadas. También se utiliza en distintas técnicas de análisis como la espectroscopía de masas de iones secundarios (“secondary ion mass spectroscopy” SIMS). El resultado de la eyección de átomos es, sin duda, el retroceso de la superficie, tal y como se observa en la Fig. 1c.

Una vez que todos los átomos de la cascada se han frenado, la distribución espacial que presentan sus componentes es diferente de la inicial. El *mezclado atómico* es la recolocación de átomos en un sólido inducida por haces de iones<sup>39</sup>. En la Fig. 1d hemos querido reflejar el cambio de composición que tiene lugar en el blanco tras el proceso de bombardeo. En esta tesis estamos interesados en la redistribución atómica que tiene lugar en una interfase formada por dos materiales diferentes.

Como resumen podemos decir que son cuatro los procesos fundamentales resultado de la modificación de materiales por haces de iones, a saber, la implantación iónica, el dañado, la eyección o “sputtering” y el mezclado atómico.

## 1.4. Fases del Bombardeo Iónico de Sólidos

El proceso de mezclado inducido por iones se divide normalmente en tres fases de acuerdo a la *evolución temporal* que tiene lugar en el material bombardeado<sup>40</sup>. El proceso comienza con una *fase* llamada *colisional* que dura del orden de  $0.1\text{ ps}$ , tiempo que transcurre desde que el ion incide hasta que su energía se ha equidistribuido entre todos los átomos puestos en movimiento. La etapa colisional acaba cuando la energía cinética máxima de cualquier partícula cae por debajo de unos pocos  $eV$  (normalmente  $\sim 5\text{ eV}$ )<sup>41</sup>, es decir, cuando los átomos blanco no reciben suficiente energía para dejar sus posiciones de red. En esta fase el proyectil colisiona con los átomos del sólido transfiriéndoles su energía. Estos átomos del sólido a su vez colisionan con otros átomos dando lugar a la formación de cascadas de átomos en movimiento. En esta etapa se inicia el proceso de mezclado atómico. El *mezclado por retroimplantación* surge de las colisiones directas entre iones y átomos blanco, y el *mezclado de cascada*, de las colisiones de los átomos blanco entre sí. Además, se generan defectos puntuales y se produce la eyección de átomos del sólido. Esta primera etapa de evolución de la cascada también recibe el nombre de *espigas de desplazamiento* (“displacement spike”)<sup>40</sup>, y en ella las partículas se mueven con energías más altas que el régimen térmico. En la Fig. 2 aparece una representación esquemática del conjunto de trayectorias de los átomos desplazados en el sólido en las distintas fases del proceso de bombardeo. El número de átomos en movimiento en la fase colisional es pequeño en comparación con las demás fases.

A continuación, el sólido, que ha quedado altamente desordenado debido a la gran concentración de defectos, entra en una fase en la que se encuentra en estado casi líquido<sup>42</sup>, produciéndose su relajación estructural. Ésta es la llamada *fase de relajación espontánea* o *post-colisional*. El conjunto intersticial más vacante se recombina espontáneamente, a la vez, se producen otros efectos asociados a interacciones múltiples, por ejemplo, cráteres<sup>43</sup> o dislocaciones. Todo ello ayudado por la gran excitación de la red llegando a temperaturas locales del orden de  $5000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta fase también recibe el nombre de *espigas térmicas* (“thermal spike”)<sup>44</sup>. Los procesos que tienen lugar en ella se describen mejor por las leyes de la conducción de calor que por las leyes de colisión de cascada. El

movimiento atómico se debe a una relajación de defectos que no depende de la temperatura, y sí de los potenciales interatómicos. Esta segunda etapa es una fase de enfriamiento en la que la densidad de átomos moviéndose en la cascada es bastante alta, tal y como se observa esquemáticamente en la Fig. 2, de forma que son posibles interacciones entre las partículas en movimiento. Los trabajos de Guinan y Kinney<sup>45</sup> y de Díaz de la Rubia et al.<sup>46</sup> revelan la importancia de esta fase en la distribución final de defectos en un metal, ya que en ella se crean una gran concentración de defectos puntuales y extensos. Las vacantes se localizan en el centro de la cascada, mientras que los intersticiales están en la periferia. La duración precisa de la etapa de relajación es todavía una cuestión abierta<sup>41</sup>, aunque suele ser del orden de  $10\text{ ps}$ . Un posible criterio de finalización de esta etapa consistiría en analizar cuando la distribución de velocidades se halla próxima a una distribución tipo Maxwell. Otro posible criterio establecería como final, el tiempo para el cual el número de desplazamientos atómicos térmicos aumenta de un modo abrupto.

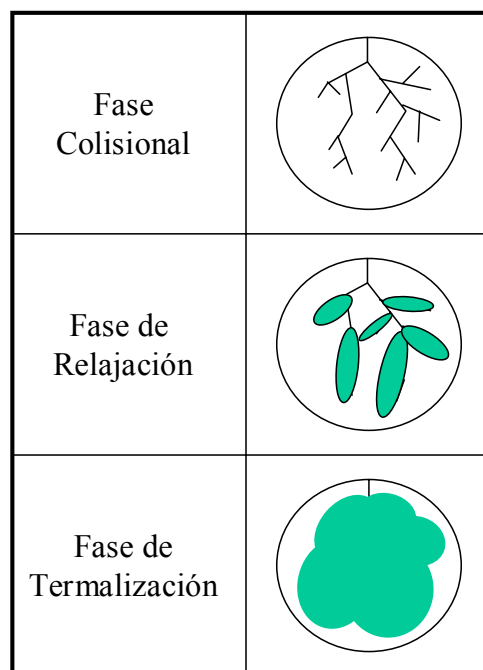


Fig. 2. Evolución temporal de los procesos físicos que tienen lugar en un sólido como consecuencia del bombardeo con partículas energéticas.

En instantes posteriores, la agitación térmica de la red estimula el movimiento de vacantes e intersticiales en el cristal dañado. Este hecho produce un movimiento difusivo, conocido por *difusión realzada por radiación* (“radiation-enhanced diffusion” RED), que puede reducir el número de *pares de Frenkel* (conjunto intersticial más vacante) por recombinaciones. Esta última etapa o *fase de termalización* es la fase de establecimiento del equilibrio térmico en la zona de la cascada y de la disipación del exceso de energía. Esta etapa depende notablemente de la temperatura, y en ella, el

movimiento atómico se debe a una difusión térmica de los defectos inducidos en el bombardeo. Matteson et al.<sup>47</sup> demostraron que por encima de una cierta temperatura crítica, el mezclado está dominado por la difusión realizada por radiación. Esta fase de difusión puede durar periodos que van desde los 10 *ps* hasta 1 *s* o más. El número de átomos desplazados es el más grande comparativamente con el resto de etapas (Fig. 2), y los desplazamientos atómicos son muy pequeños ( $\sim 0.1 \text{ \AA}$ ).

El estudio experimental detallado de estos procesos se haya limitado principalmente por la escala temporal en la que suceden. De ahí que las simulaciones por ordenador sean de vital importancia para su análisis, y posterior comparación con los resultados obtenidos experimentalmente.

## 1.5. Modelos en el Bombardeo Iónico

Con el fin de caracterizar la interacción en la etapa colisional del haz de iones con el blanco existen en la bibliografía dos tipos de modelos: los analíticos, basados en las *ecuaciones de transporte de Boltzmann*<sup>13,16,48,49</sup>, y por otro, los de simulación, que tratan numéricamente el problema intentando reproducir los procesos colisionales que tienen lugar en el sólido. Entre estos últimos cabe diferenciar dos tipos. Por un lado se encuentran aquellos que tratan la interacción múltiple del proyectil con una cantidad significativa de átomos del blanco. Para describir estas interacciones se resuelven las ecuaciones de Newton del movimiento. Éstas son las llamadas *simulaciones de dinámica molecular* (“molecular dynamics” MD). También se pueden plantear las interacciones realizando una descripción cuántica del problema. Sin embargo, hoy en día, estos modelos son muy poco operativos en procesos de bombardeo debido a sus grandes exigencias temporales. Por otro lado, tenemos los que tratan las interacciones en forma binaria, es decir, la colisión se produce entre un átomo proyectil y un átomo blanco. Este tipo de simulaciones utilizan un modelo de *aproximación de colisión binaria* (“binary collision approximation” BCA)<sup>50-52</sup>. Dentro de los modelos BCA, cabe distinguir los que establecen rigurosamente las posiciones de los átomos blanco, de los que utilizan el método estadístico de Monte Carlo (MC) con magnitudes promedio y funciones de distribución.

Los efectos con la dosis de bombardeo se tienen en cuenta utilizando algoritmos de evolución dinámica de la composición, como la *ecuación de balance*<sup>1,53-58</sup>. Para resolver esta ecuación se necesitan conocer las probabilidades de que un átomo sea recolocado a una cierta distancia en función de su posición original, esto es, las llamadas funciones de recolocación. Estas funciones permiten, por ejemplo,

calcular corrimientos y ensanchamientos de perfiles de concentración atómicos inicialmente estrechos (*marcadores* o “*markers*”)<sup>57,59</sup>. La ecuación de balance relaja el sólido teniendo en cuenta las acumulaciones y vaciamientos de átomos, modelando de una manera simple la etapa post-colisional. Este modelo de relajación se incorpora en algunas ecuaciones de difusión<sup>65</sup> a través del concepto de una corriente colectiva de átomos tendente a restaurar las fuertes variaciones de densidad introducidas por la recolocación. Sin embargo, la ecuación de balance no tiene en cuenta efectos de espigas térmicas ni los fenómenos térmicamente activados como la difusión realizada por radiación.

Las fases posteriores a la colisional se analizan recurriendo a modelos analíticos, como las ecuaciones de transporte de calor<sup>60</sup> para la fase post-colisional o las ecuaciones de difusión<sup>61,62</sup> para la fase de termalización, o también a técnicas de simulación de dinámica molecular. Las predicciones de la dinámica molecular se ajustan mucho más a la realidad, aunque cuentan todavía con bastantes limitaciones. Las *ecuaciones de difusión* utilizan como datos de entrada diferentes parámetros que se calculan a través de las teorías de transporte<sup>63-66</sup> como los coeficientes de difusión de vacantes, intersticiales y átomos de red. Su principal inconveniente es la dificultad de determinar estos parámetros.

Digamos finalmente que no existe una única herramienta de modelado que sea capaz de describir fenómenos de larga duración temporal (formación de defectos extensos, amorfización, etc.). El acoplamiento entre distintas técnicas de simulación parece la aproximación más razonable para poder obtener una descripción de este tipo de fenómenos. Parámetros como coeficientes de difusión o energías de migración obtenidas con cálculos de primeros principios proporcionan una mayor exactitud a estos modelos. Un ejemplo de este tipo de modelos utilizado en estudios relacionados con metales es aquel que aúna la técnica de MD con métodos MC de resolución de las ecuaciones de difusión<sup>67,68</sup>. Otro ejemplo desarrollado para describir la difusión de defectos en silicio une un modelo BCA con la cinética Monte Carlo<sup>69,70</sup>.

## 1.6. Interfases Metálicas

El análisis de la región de transición de dos metales tiene gran interés científico, ya que, encuentra importantes aplicaciones en áreas tales como la microelectrónica, o en el desarrollo de materiales magnéticos ultradelgados. De hecho, cambios en las posiciones de red en la interfase relativos a aquellos que existen en el seno del material tienen marcada influencia en los fenómenos de transporte eléctrico y en las propiedades magnéticas. Aunque la importancia de la configuración atómica en la

interfase es reconocida, también es cierto que es extremadamente difícil determinarla con la adecuada precisión. Diferentes métodos experimentales se han utilizado para ese fin, entre ellos podemos citar la difracción de electrones de alta energía por reflexión (RHEED), la microscopía electrónica por transmisión (TEM), la difracción de electrones de baja energía (LEED), y la espectroscopía de electrones Auger (AES)<sup>71-74</sup>.

En esta tesis hemos abordado el estudio de diferentes interfaces metálicas cristalinas utilizando como herramientas la simulación por dinámica molecular y los métodos de minimización energética. Con ellos hemos realizado un incipiente, pero prometedor, a la vez que novedoso, estudio del comportamiento de interfaces de diferentes sólidos con mayor o menor acoplo en sus parámetros de red. Una de las interfaces analizadas es la del sistema Ni/Cu(001). Ésta es una interfase de reconocida importancia tanto para sistemas electrónicos como para sistemas magnéticos. Es más, podríamos decir que la interfase Ni/Cu ha sido una de las más ampliamente investigadas hasta la fecha. Los materiales que la constituyen, Ni y Cu, tienen diferentes parámetros de red. El desacoplo que se produce en la interfase provoca una distorsión tetragonal en la capa crecida de Ni para acomodar la tensión. Esta distorsión da lugar a una anisotropía magnética inducida por tensión debida a magnetostricción inversa. No olvidemos que la magnetización de capas ultradelgadas ha tenido gran interés en los últimos años. Dentro de este campo la doble dimensionalidad, el acoplamiento entre capas contiguas, y la deformación de las redes han sido explorados para analizar su contribución a las propiedades magnéticas.

En un crecimiento epitaxial, conforme el espesor del material crecido se hace mayor, la tensión puede relajarse por dislocaciones de desajuste. De esta manera surge otro aspecto importante en las propiedades de las interfaces, éste es la generación de defectos. Resulta interesante predecir y analizar teóricamente la presencia y naturaleza de dislocaciones, ya sea analíticamente o por simulación. En concreto, los modelos analíticos de Matthews y Crawford<sup>75</sup>, y Jesser y Kuhlmann-Wilsdorf<sup>76</sup> predicen la tensión en la capa crecida en función del espesor de la misma. También establecen un espesor crítico máximo para el cual el crecimiento pseudomórfico, es decir, con acoplamiento lateral de las estructuras, puede mantenerse sin la aparición de dislocaciones y sin la subsiguiente relajación de la red. Estos modelos se basan en simples ideas clásicas de fuerzas y energías asociadas con la tensión de crecimiento y la generación de dislocaciones. Por tanto, nos permiten conocer cuando ya no es energéticamente favorable que el desajuste de red sea acomodado enteramente por la tensión elástica, con lo cual parte de la tensión podría relajarse por la generación de dislocaciones. En esta tesis nos ha interesado calcular tensiones y deformaciones, y observar los defectos que surgen en procesos de relajación.

## 2. POTENCIALES DE INTERACCIÓN

Los potenciales de interacción son el soporte para desarrollos analíticos y algoritmos de simulación, ya que, modelan el comportamiento de los sólidos. Una clasificación de los potenciales de interacción divide a éstos en potenciales binarios y potenciales de muchos cuerpos. Los potenciales binarios, más simples y generales, se utilizan en simulaciones de bombardeo basadas en la BCA y en teorías analíticas. Los potenciales de muchos cuerpos, más complejos y particulares, como el potencial del método del átomo embebido o el de Ackland, son el soporte de la dinámica molecular, y se utilizan además para predecir propiedades de los sistemas, relacionadas o no con el bombardeo iónico. En nuestro caso, hemos utilizado los potenciales binarios en el código MC-TOPS poliatómico-dinámico, y también para calcular las secciones eficaces de recolocación en el código TOPSTUI. Por su parte, los potenciales de muchos cuerpos se han usado en los códigos MD-TOPS multicapas y AGC para describir el comportamiento de diferentes elementos metálicos.

Para un sistema de partículas, la energía potencial puede obtenerse como la suma de las interacciones de cada partícula con un campo externo y de las partículas entre sí (dos a dos, tres a tres, etc.), es decir:

$$[1] \quad E_p = \sum_i V_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{\substack{i,j,k \\ i < j < k}} V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + O(4)$$



El término  $V_1$  representa la energía potencial de una partícula debida a un campo externo. El término  $V_2$  tiene en cuenta la interacción entre dos partículas y, generalmente, sólo depende de la distancia de separación entre las mismas,  $r_{ij}=|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , de forma que se suele escribir como  $V_2(r_{ij})$ . Por último,  $V_3$  representa la contribución a la interacción de la posición de tres partículas a la vez<sup>77</sup> y, por tanto, la direccionalidad en el enlace. La componente de la interacción de  $m$  cuerpos,  $V_m$ , debe tender a cero conforme  $m$  crece, ya que los efectos de interacción asociados a  $m$  partículas a la vez son cada vez más pequeños. De esta manera, se puede truncar la función  $E_p$  para un determinado valor de  $m$ . La adecuación de los resultados teóricos y experimentales que describen el comportamiento de un sistema a una función matemática dependiente de las posiciones  $V_1(\mathbf{r}_i)$ , de los pares de posiciones  $V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  y de los tripletes de posiciones  $V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$  que ocupan las partículas del sistema es el objetivo del desarrollo de los potenciales empíricos.

En los potenciales binarios no existe el término  $V_3$  ni los sucesivos, de manera que sólo se tienen en cuenta las interacciones entre dos partículas. Por su parte, en los potenciales de muchos cuerpos (“many-body”) sí que se considera la interacción con la colectividad de átomos que rodean a uno dado. Un potencial binario típico es ligeramente atractivo para distancias muy grandes (pendiente positiva en su dependencia con la distancia), alcanza un mínimo o punto de equilibrio, y se convierte en repulsivo para pequeñas distancias (pendiente negativa). Existen también potenciales binarios que reúnen una sola de las propiedades anteriores, o son *potenciales atractivos* o son *potenciales repulsivos*. Estos últimos han sido ampliamente utilizados en la BCA en simulaciones de procesos de interacción de corto alcance tales como el bombardeo iónico.

Dentro del grupo de potenciales repulsivos estudiaremos el potencial de Molière<sup>78</sup>, el Kr-C<sup>79</sup> y el potencial Universal ó ZBL<sup>80</sup>. En los potenciales repulsivos para distancias bastante menores que la distancia de equilibrio (en casos prácticos, menor que el radio de Bohr del átomo de H), la interacción debe producirse por la repulsión coulombiana entre núcleos:

$$[2] \quad V(r_{ij}) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

donde  $Z_1$  y  $Z_2$  son los números atómicos de los átomos que interaccionan,  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del vacío,  $e$  es la carga del electrón, y  $r_{ij}$  es la distancia entre átomos. Este rango de distancias es de interés en bombardeos de alta energía. Para distancias mayores que el radio de Bohr los electrones ejercen un apantallamiento sobre la repulsión de los núcleos. La función anterior [2] se multiplica por otra función que representa dicho apantallamiento, dando lugar a los potenciales coulombianos apantallados. Para distancias todavía mayores, aunque la carga neta encerrada es cero, el núcleo no se

encuentra totalmente apantallado por la nube electrónica. En esta zona es frecuente considerar un comportamiento exponencial decreciente del potencial análogo al potencial de Born Mayer<sup>66,81</sup> para haluros alcalinos  $V(r_{ij}) = A \exp(-r_{ij}/a)$ . Por su parte, los potenciales binarios atractivos se utilizan para simular interacciones de largo alcance asociadas a fuerzas de Van der Waals. Como potenciales atractivos más importantes podemos citar el de Morse<sup>82</sup> y el de Lennard-Jones<sup>83</sup>.

Los potenciales de muchos cuerpos se utilizan en estudios de procesos de baja energía donde la contribución del término de tres cuerpos es comparable con la contribución binaria. Recordemos que las interacciones de alta energía tienen lugar cuando las distancias de aproximación entre los átomos son pequeñas comparadas con la separación de equilibrio. Los parámetros propios de estos potenciales se obtienen a partir de propiedades características del sólido, como la energía de defectos o las constantes elásticas. Dentro de este tipo de potenciales podemos distinguir dos grupos: los desarrollados para sólidos covalentes como el potencial de Tersoff<sup>84</sup> o el de Stillinger-Weber<sup>85</sup>; y los desarrollados para metales como el del método del átomo embebido<sup>86,87</sup> o el de Ackland<sup>88</sup>. Dado que los sistemas analizados en esta tesis son metálicos, dedicaremos varios apartados al estudio de estos dos últimos tipos de potencial.

## 2.1. Potenciales Culombianos Apantallados

Este tipo de potenciales depende sólo de la distancia entre las dos partículas; son, por tanto, potenciales binarios. Han sido utilizados tanto en teorías analíticas como en simulaciones por ordenador para describir, por ejemplo, el rango, el perfil de dañado, el mezclado o la eyección de átomos en el bombardeo con iones de un sólido. Sin embargo, estos potenciales no tienen en cuenta la estructura y las propiedades del sólido, en otras palabras, la direccionalidad de los enlaces.

Los potenciales culombianos apantallados son de hecho el conjunto de potenciales repulsivos más utilizados en las simulaciones de la BCA, y han sido utilizados en nuestros códigos de simulación Monte Carlo, de ahí, que realicemos un estudio más detallado de los mismos. Están constituidos por un potencial culombiano multiplicado por una función de apantallamiento  $\Phi(r_{ij}/a)$  que no depende de ningún tipo de parámetro del sólido, siendo pues una función universal, es decir:

$$[3] \quad V(r_{ij}) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} \Phi(r_{ij}/a)$$

donde  $a$  es la distancia de apantallamiento. La función  $\Phi(r_{ij}/a)$  tiene en cuenta el efecto de apantallamiento que ejercen los electrones que rodean al núcleo en la interacción entre los átomos. Verifica las siguientes características:

$$[4] \quad \lim_{r_{ij} \rightarrow 0} \Phi(r_{ij}/a) = 1; \quad \lim_{r_{ij} \rightarrow \infty} \Phi(r_{ij}/a) = 0; \quad \lim_{r_{ij} \rightarrow \infty} \frac{d\Phi(r_{ij}/a)}{dr_{ij}} = 0$$

que son debidas a que el potencial debe tender al potencial de Coulomb para  $r_{ij} \rightarrow 0$ , y ser constante y anularse en el infinito. El valor de  $a$  viene dado por<sup>89</sup>:

$$[5] \quad a = 0.8853 a_0 Z_{ef}^{-1/3} \quad , , \quad Z_{ef} = (Z_1^x + Z_2^x)^y$$

siendo  $a_0$  el radio de Bohr ( $0.529 \text{ \AA}$ ). Las propuestas de funciones de apantallamiento han sido distintas; así, por ejemplo, Thomas y Fermi concluyeron que  $x = y = 1$ ; Firsov<sup>90</sup> utilizó  $x = y = 1/2$  y Linhard et al.<sup>91</sup> obtuvieron que  $x = 2/3$  e  $y = 3/2$ . No obstante, debemos indicar que estos radios de apantallamiento difieren entre sí a lo sumo en un factor de 1.1.

Los potenciales más utilizados en las simulaciones BCA son el *potencial de Molière*<sup>78</sup>, el *Krypton-Carbono* (Kr-C)<sup>79</sup> y el *potencial Universal* (ZBL)<sup>80</sup>. Este tipo de potenciales ajustan bastante bien la interacción en un amplio rango de energías. El potencial de Molière se obtiene como una aproximación analítica del potencial de Thomas-Fermi. Con este potencial se puede utilizar cualquiera de las dos longitudes de apantallamiento, la de Firsov o la de Linhard. Wilson et al.<sup>79</sup> utilizaron el método del electrón libre<sup>92</sup> para calcular muchos potenciales interatómicos individuales. Entre este conjunto se encuentra el potencial Kr-C que es un buen potencial promedio. Ziegler et al.<sup>80</sup> lograron aproximaciones más realistas en su potencial Universal ó ZBL utilizando distribuciones de carga construidas mediante las teorías atómicas de Hartree-Fock-Slater. Estos autores ajustaron distintos potenciales creados para diferentes combinaciones proyectil-blanco (del orden de 300) a una función de apantallamiento universal y a una longitud de apantallamiento universal, dada por  $a_u = 0.8853 a_0 (Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})^{-1}$ . Los átomos se representaban por esferas no solapadas dispuestas en su red cristalina, y se tenían en cuenta las interacciones entre núcleos y electrones de otros átomos, las interacciones electrón-electrón, la excitación y las energías de intercambio.

La función de apantallamiento del potencial de Molière, Kr-C y ZBL es de la forma:

$$[6] \quad \Phi(r_{ij}/a) = \sum_{i=1}^n c_i \exp(-d_i (r_{ij}/a)) \quad , , \quad \sum_{i=1}^n c_i = \Phi(0) = 1$$

donde los valores de las constantes  $c_i$  y  $d_i$  se dan en la Tabla 1. En la Fig. 3 se han representado las funciones de apantallamiento asociadas a cada potencial. En dicha gráfica se observa que para pequeñas distancias la función de apantallamiento del potencial de Molière tiene menos pendiente en valor absoluto que la del potencial Kr-C, y ésta a su vez menos pendiente que la del ZBL. Esto significa que las colisiones en el potencial de Molière son menos violentas que en el potencial Kr-C, y en éste, menos violentas que en el ZBL. Por tanto, el potencial Universal es el más fuerte de los tres. Para grandes distancias esta tendencia se invierte siendo la pendiente del potencial ZBL menor y, por tanto, resultando menores las transferencias de energía en las colisiones para este potencial.

	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$
Molière	0.35	0.55	0.10	0	0.3	1.2	6.0	0
Kr-C	0.190945	0.473674	0.335381	0	0.278544	0.637174	1.919249	0
ZBL	0.028171	0.28022	0.50986	0.18175	0.20162	0.40290	0.94229	3.1998

Tabla 1. Constantes de las funciones de apantallamiento para los potenciales de Molière, Kr-C y ZBL.

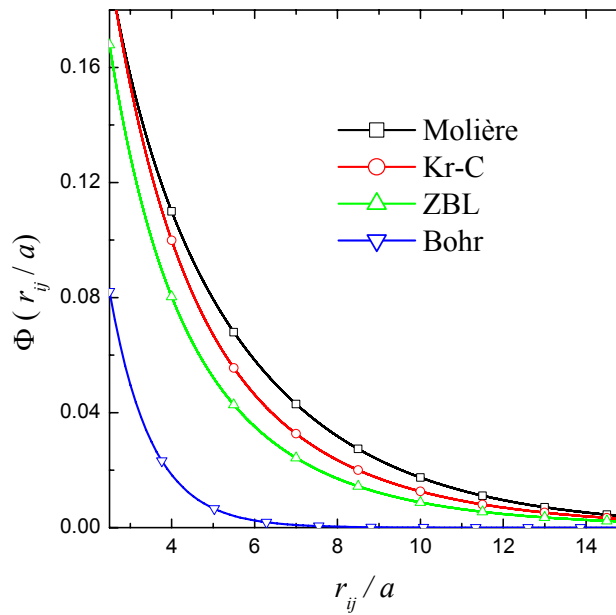


Fig. 3. Funciones de apantallamiento para los potenciales de Molière, Kr-C, ZBL y Bohr.

El caso extremo de función de apantallamiento es la propuesta por Bohr<sup>93</sup> también representada en la Fig. 3. Esta función se obtuvo comparando rangos de partículas  $\alpha$  en sólidos y gases; por tanto, es poco justificable para distancias bastante mayores que el radio de Bohr. Su forma es la de una simple

exponencial, de manera que se hace demasiado suave para grandes separaciones. El potencial de Bohr viene dado por:

$$[7] \quad V(r_{ij}) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} \Phi(r_{ij} / a_B) \quad , , \quad \Phi(r / a_B) = \exp(-r_{ij} / a_B)$$

siendo  $a_B = a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$ . En este potencial, la interacción entre dos partículas se produce a pequeñas distancias siendo las colisiones muy violentas. El resto de potenciales expuestos (Molière, Kr-C, ZBL) tienen funciones de apantallamiento más suaves, con lo cual las interacciones entre partículas tienen lugar a más grandes distancias y con más baja transferencia de energía. La función de apantallamiento determina, por tanto, el alcance en la interacción entre dos partículas.

Indiquemos, por último, que existe una aproximación tipo ley-potencia propuesta por Linhard et al.<sup>91</sup> para la función de apantallamiento que es muy útil para desarrollos analíticos, esta es:

$$[8] \quad \Phi(r_{ij} / a) = m k_m \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^{(1/m)-1}$$

donde  $1/m$  puede tomar valores entre los números naturales y  $k_m$  es una constante numérica. Este potencial se aproxima al potencial deseado para un rango de distancias interatómicas (o rango de energías) ajustando los valores de  $m$  y  $k_m$ , es decir, se efectúa una aproximación por tramos. De esta manera podemos disponer de una serie de resultados analíticos relacionados con el bombardeo iónico.

## 2.2. Potenciales de Muchos Cuerpos en Metales

Los potenciales binarios por sí solos no pueden reproducir propiedades tan importantes de la materia condensada como los modos de vibración, constantes elásticas, energías de defectos o energías de sublimación. En estas propiedades el término de más de dos cuerpos juega un papel determinante.

Los potenciales de muchos cuerpos o potenciales “volumétricos” son más sofisticados que los potenciales binarios y proporcionan descripciones más realistas de la interacción entre los átomos de un sólido. Estos potenciales parten de la hipótesis de que la energía total del sistema puede ser expresada en términos de la posición de las partículas que forman el sólido, y no simplemente de la distancia entre cada dos partículas. Incluyen parámetros que se obtienen de ajustes a valores experimentales como las

constantes elásticas o las energías de enlace. Estos potenciales definen las propiedades termodinámicas del sólido, aunque cuentan como defecto el hecho de no incluir los efectos electrónicos. La principal aplicación de estos potenciales son las simulaciones de dinámica molecular. Este método de simulación tiene como principal ventaja la incorporación de las interacciones múltiples.

Dada la importancia que tiene en esta tesis los potenciales desarrollados para metales, comentamos ahora una serie de diferencias entre los dos tipos de potencial que hemos utilizado para el estudio de interfases metálicas: el *potencial del átomo embebido* y el *potencial de Ackland*, derivado a partir del potencial de Finnis y Sinclair. Las ideas del método del átomo embebido (EAM) fueron desarrolladas por Daw y Baskes<sup>86,87</sup> (DB) y surgen del intento de modelar el efecto de la densidad electrónica local en el comportamiento de los átomos. Finnis y Sinclair<sup>94</sup> (FS), posteriormente, establecieron un esquema simple para derivar potenciales de muchos cuerpos en sistemas metálicos basándose en la misma idea.

En las dos formulaciones la energía de un átomo  $i$  se escribe como:

$$[9] \quad E_i = F_i(\rho_i) + (1/2) \sum_j V_{ij}(r_{ij})$$

donde  $V_{ij}$  es un potencial binario central de corto alcance,  $F_i$  una función de embebimiento y  $\rho_i$  una función de corto alcance con diferente significado en las dos formulaciones. El sumatorio en la expresión anterior se extiende sobre todos los átomos  $j$  del sistema.

Las principales diferencias entre la aproximación de DB y de FS residen en la derivación e interpretación de  $\rho_i$  y de la función de embebimiento  $F_i$ . FS usan una función raíz cuadrada para  $F_i$  e identifican a  $\rho_i$  con el segundo momento de la densidad de estados, segundo momento que caracteriza a la banda de energía. Además representan empíricamente este segundo momento convirtiendo a  $\rho_i$  en una suma simple de funciones,  $\rho_i = \sum_j \Phi_{ij}$ , donde los  $\Phi_{ij}$  representan la suma de los cuadrados de las integrales de intercambio. Al contrario, DB consideran que  $\rho_i$  es una densidad de carga obtenida a partir de los cálculos de Hartree-Fock para átomos libres, y entonces obtienen la función de embebimiento  $F_i(\rho_i)$  por ajuste empírico. Los parámetros de ambos modelos se ajustan para reproducir el parámetro de red, la energía de cohesión y de formación de vacantes, y las constantes elásticas. FS mostraron que si se pueden despreciar la segunda y más altas derivadas de  $F_i$ , el cambio de energía asociado con cambios en la configuración de los átomos se puede calcular entonces por un potencial efectivo de dos cuerpos dado por:  $V_{ij}^{ef}(r_{ij}) = V_{ij}(r_{ij}) + 2F_i'(\rho_i) \Phi_{ij}(r_{ij})$ , donde  $F_i'$  es la derivada de  $F_i$  respecto de  $\rho_i$  y  $\rho_i$  se evalúa para la estructura estable del sistema.

Ambas formulaciones han tenido éxito a la hora de realizar predicciones en diferentes sistemas: la formulación de FS, en superficies<sup>95</sup>, vacantes<sup>96,97</sup> e intersticiales<sup>98,99</sup>; la de DB, en el estudio de superficies<sup>87</sup>, espectro de fonones<sup>100</sup>, metales líquidos<sup>117,118</sup> y dislocaciones<sup>101</sup>. Estos trabajos, junto con otros referidos a “cracks”, superficies y defectos puntuales que mencionamos a continuación, indican que, aunque basados en diferentes aproximaciones, resultan modelos sorprendentemente similares en el caso de metales puros, y demuestran que estos potenciales de muchos cuerpos son una mejora significativa sobre la aproximación de potencial de dos cuerpos<sup>88,102-109</sup>. Dado el éxito de estos potenciales en el caso de metales puros, un desarrollo natural es extender estos esquemas a aleaciones, esto es lo que veremos en los próximos apartados.

### 2.2.1. Método del Átomo Embebido (EAM)

Las bases teóricas del método del átomo embebido (“Embedded Atom Method” EAM) se fundamentan en la teoría de la densidad funcional<sup>110</sup>. Esta teoría presupone que la energía total de un sistema es un único funcional de la densidad electrónica. Bajo esta idea inicial, Daw y Baskes<sup>86,87</sup> desarrollaron el método del átomo embebido. Este modelo considera que la energía de cohesión de un átomo puede calcularse como la suma de la energía electrostática asociada a su propia densidad electrónica más la contribución debida a la densidad electrónica de los átomos vecinos en la posición del átomo, considerada ésta como constante en el espacio que envuelve al átomo. De esta manera, tenemos por un lado, la contribución electrostática repulsiva asociada a la interacción de los núcleos atómicos  $V_{ij}(r_{ij})$ , y por otro, la contribución energética debida al embebimiento del átomo en la densidad electrónica del entorno  $F_i(\rho_i)$ .

La energía potencial de un sistema puede expresarse como la suma de las energías de cohesión de cada átomo, esto es:

$$[10] \quad E_p = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n \left( F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n V_{ij}(r_{ij}) \right)$$

En esta expresión  $\rho_i$  es la densidad electrónica local en torno a la posición del átomo  $i$  debido a los átomos que le rodean,  $F_i$  es la energía de embebimiento debida al hecho de situar un átomo  $i$  en esa densidad electrónica,  $V_{ij}$  es el par de interacción de corto alcance que representa la repulsión entre núcleos  $i$  y  $j$ , y  $r_{ij}$  es la separación entre los átomos  $i$  y  $j$ .

Foiles et al.<sup>111,112</sup> desarrollaron un conjunto de funciones del EAM para diferentes metales con estructura fcc y sus aleaciones. Estas funciones fueron derivadas ajustando diversas propiedades de estos metales en su estado puro y en forma de aleaciones diluidas. En nuestro caso, hemos aplicado el método de Foiles<sup>112</sup> para obtener el potencial del EAM del Ni, Cu y Pd y las posibles aleaciones binarias a que puedan dar lugar. A continuación, expondremos las particularidades de este método, indicando los valores de las constantes que se obtienen para estas tres especies atómicas.

Con el fin de aplicar este formalismo, se necesita un modelo para la densidad electrónica de la red. Una aproximación simple consiste en suponer que es la superposición de las densidades electrónicas de todos los átomos del cristal. Por tanto,  $\rho_i$  se obtiene sumando las contribuciones a la densidad electrónica de todos los átomos del sistema en la posición del átomo  $i$  exceptuando la del propio átomo  $i$ , esto es:

$$[11] \quad \rho_i(r_{ij}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \phi_j(r_{ij})$$

donde  $\phi_j(r_{ij})$  es la densidad electrónica del átomo  $j$  a la distancia  $r_{ij}$  de su núcleo atómico, es decir, en la posición del átomo  $i$ .

Este potencial se ha desarrollado para el estudio de sistemas de estado sólido descritos por el modelo de enlace metálico. Estos sólidos se hallan formados por los elementos del sistema periódico que tienen como niveles electrónicos más externos el  $d$  y el  $s$ . Dado que se desconoce analíticamente como se solapan estas densidades en un sólido, se utiliza una combinación lineal de su valor en átomos aislados. De esta manera, la densidad electrónica  $\phi$  se puede calcular mediante la superposición<sup>112</sup> de la densidad electrónica asociada a los electrones de la capa externa  $s$ , pesada por un factor  $N_s$ , con la asociada a los electrones de la capa  $d$ , pesada por un factor  $N_d = N - N_s$ , siendo  $N$  el número de electrones más externos del átomo. Es decir, la densidad electrónica resultante viene dada por la ecuación:  $\phi = (N - N_s)\phi_d + N_s\phi_s$ , donde  $N_s$  es una medida del contenido de electrones  $s$  en la densidad electrónica,  $\phi_s$  es la densidad de los orbitales  $s$  externos, y  $\phi_d$  es la densidad de los orbitales  $d$  externos. Las densidades  $\phi_s$  y  $\phi_d$  fueron obtenidas mediante el método de Hartree-Fock<sup>113,114</sup>. El valor de  $N_s$  se determina por ajustes como indicaremos más adelante.

Dada la poca operatividad, en cuanto a tiempo de cálculo, que supone manejar las densidades electrónicas tal y como fueron propuestas originalmente, hemos realizado un ajuste del logaritmo neperiano de las mismas en un rango de 1 a 5 Å a un polinomio de noveno grado. La función densidad, como tal, es difícil de ajustar polinómicamente dado su amplio rango de variación, por ello utilizamos el



logaritmo neperiano de dicha función. El rango de distancias oscila entre  $1 \text{ \AA}$ , puesto que para distancias menores el modelo del EAM pierde su validez, y  $5 \text{ \AA}$ , puesto que esta distancia es superior a la de terceros vecinos en los elementos cristalinos que utilizamos, y las interacciones con cuartos vecinos se pueden considerar despreciables. De esta manera, se tiene que:

$$[12] \quad \ln \phi(r) = \sum_{j=0}^9 b_j r^j$$

donde  $\phi$  se expresa en  $\text{\AA}^{-3}$  y  $r$  en  $\text{\AA}$ . Los valores de las constantes  $b_j$  para Ni, Cu y Pd se muestran en la Tabla 2. La representación gráfica de la densidad electrónica aparece en la Fig. 4.

	Ni	Cu	Pd
$b_0$	2.230201931 e1	-4.269942807	-3.762395490
$b_1$	-6.163200291 e1	4.436129021 e1	1.879328907 e1
$b_2$	6.815815380 e1	-1.033656424 e2	-2.690179591 e1
$b_3$	-4.416524773 e1	1.056023149 e2	1.347534921 e1
$b_4$	1.783226319 e1	-6.133125817 e1	-1.752131146
$b_5$	-4.649828400	2.195026925 e1	-1.043932673
$b_6$	7.806969160 e-1	-4.947143054	5.291300257 e-1
$b_7$	8.10942901 e-2	6.853793626 e-1	-1.055325798 e-1
$b_8$	4.70417309 e-3	-5.33758611 e-2	1.023410065 e-2
$b_9$	-1.15079209 e-4	1.789981986 e-3	-3.982306080 e-4

Tabla 2. Coeficientes del ajuste polinómico del logaritmo neperiano de la densidad electrónica externa para Ni, Cu y Pd.

En este modelo, la interacción binaria entre dos especies diferentes  $i$  y  $j$  se aproxima por una función repulsiva tipo Coulomb:

$$[13] \quad V_{ij}(r_{ij}) = 14.39972 \frac{Z_i(r_{ij}) Z_j(r_{ij})}{r_{ij}} \quad [eV]$$

donde  $Z_i(r_{ij})$  es una función que representa la carga atómica efectiva de la especie  $i$ , y  $r_{ij}$  viene expresado en  $\text{\AA}$ . En modelos más recientes<sup>115,116</sup> se han usado también formas no separadas para este potencial binario. La función  $Z_i$  tiene que ser positiva y decrecer monótonamente con la separación. La expresión utilizada para esta función es la siguiente:

$$[14] \quad Z_i(r_{ij}) = N (1 + z_1 r_{ij}^{z_2}) \exp(-z_3 r_{ij})$$

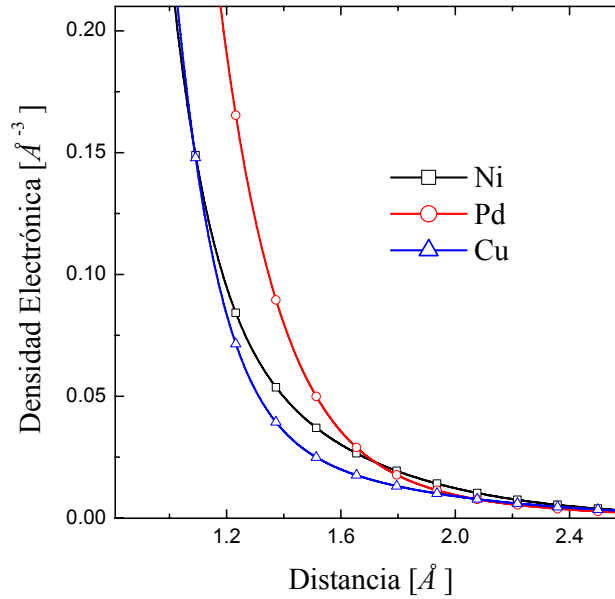


Fig. 4. Densidades electrónicas del Ni, Cu y Pd en el potencial del átomo embebido.

Como ya dijimos,  $N$  es el número de electrones más externos del átomo. El valor asignado a  $z_1$  es tal que conduce a una buena representación de las constantes elásticas.  $z_2$ ,  $z_3$  y  $N_s$  se determinan para obtener las constantes elásticas, la energía de formación de vacantes y la energía de impurezas sustitucionales (SSI). Estas últimas energías serían los calores de mezclado de las aleaciones binarias en sus límites diluidos. Los valores de  $z_2$  y  $z_3$  se encuentran principalmente determinados por el módulo de cizalladura de los materiales puros y la energía de formación de vacantes. Los valores relativos de  $N_s$  se determinan principalmente por los calores de mezclado de las aleaciones, para el Cu se tomó  $N_s=1$ . Los valores que se obtienen para todas estas constantes en el caso del Ni, Cu y Pd aparecen en la Tabla 3. La representación gráfica de la función de carga efectiva de estos elementos aparece en la Fig. 5.

Los procedimientos originales de Daw y Baskes<sup>87</sup> y, posteriormente, de Foiles<sup>117</sup> para obtener la función de embebimiento  $F_i(\rho_i)$  calculaban ésta ajustando sólo propiedades de los sólidos puros y, por tanto, en condiciones tales que sus átomos experimentaban densidades electrónicas de equilibrio o próximas a éste. Sin embargo, los átomos en una aleación experimentan densidades electrónicas bastante

diferentes a las del material en estado puro, de forma que los valores de la función de embebimiento no quedan bien determinados por dichos procedimientos<sup>118</sup> cuando lo que se pretende es utilizar el EAM en aleaciones. Foiles<sup>118</sup> se dio cuenta pronto que era posible obtener información a cerca de la función de embebimiento para densidades fuera de las de equilibrio a través de la ecuación de estado obtenida por Rose et al.<sup>119</sup> para metales. Esta ecuación describe los efectos de expansión y compresión en estos sistemas, con la ventaja de que en estas situaciones la densidad en cada sitio de red puede ser sustancialmente diferente de la densidad de equilibrio, tal y como ocurre en aleaciones.

	$N$	$N_S$	$z_1$	$z_2$	$z_3$
Ni	10.0	1.5166	1.0	0.8957	1.8633
Cu	11.0	1.0	2.0	0.1609	1.7227
Pd	10.0	0.8478	1.0	0.0595	1.2950

Tabla 3. Constantes de la función densidad de carga efectiva para Ni, Pd y Cu.

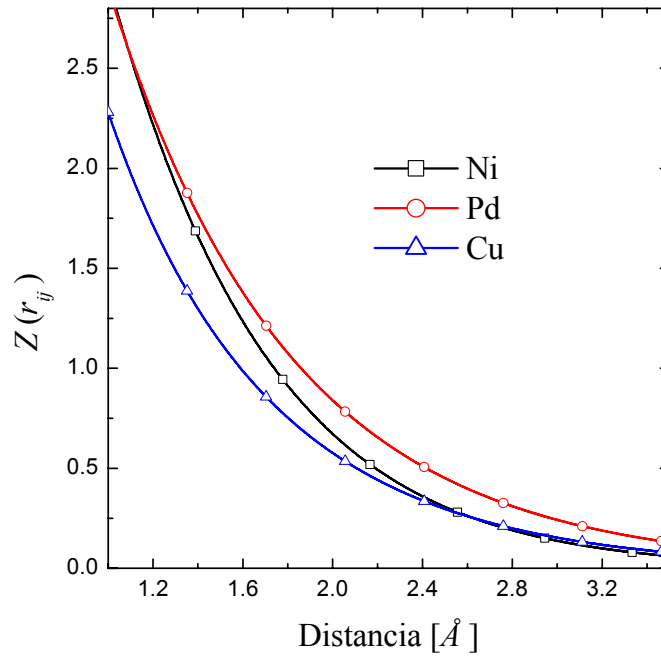


Fig. 5. Funciones de carga efectiva para el Ni, Cu y Pd en el potencial del átomo embebido.

Rose et al.<sup>119</sup> mostraron que la energía de sublimación de la mayoría de los metales y aleaciones como función de la constante de red podía ser escalada a una función universal simple. De esta manera, la energía de un átomo  $i$  embebido en la red es<sup>119</sup>:

$$[15] \quad E_i(a) = -E_{sub}(1 + a^*)e^{-a^*} \quad , \quad a^* = \left( \frac{a}{a_0} - 1 \right) \sqrt{\frac{9B\Omega_0}{E_{sub}}}$$

donde  $E_{sub}$  es el valor absoluto de la energía de sublimación a temperatura y presión cero,  $a^*$  es una medida de la desviación del equilibrio de la constante de red,  $B$  es el módulo de compresibilidad del material,  $a_0$  es una longitud característica de la fase condensada que haremos igual a la constante de red estable fcc, y  $\Omega_0$  es el volumen en equilibrio por átomo. Se ha comprobado que esta expresión es un buen ajuste a la ecuación de estado de numerosos metales y aleaciones sobre un amplio rango de expansiones y compresiones. Las constantes fundamentales que intervienen en la ecuación [15] correspondientes al Ni, Cu y Pd aparecen en la Tabla 4. En la Fig. 6 hemos representado las curvas de energía de red para un átomo de Ni, Pd y Cu. Esta energía presenta un mínimo para el parámetro de red estable  $a_0$ , valor que se indica en la figura.

	$a_0$ [Å]	$E_{sub}$ [eV]	$B$ [eV/Å <sup>3</sup> ]	Densidad [gr/cm <sup>3</sup> ]	Masa [uma]
Ni	3.52	4.45	1.804	8.902	58.6934
Cu	3.615	3.54	1.38	8.96	63.546
Pd	3.89	3.91	1.95	12.02	106.42

Tabla 4. Tabla de constantes de la ecuación de Rose et al.<sup>119</sup> para el Ni, Cu y Pd.

La función de embebimiento  $F_i$  en función de la densidad electrónica  $\rho_i$  se puede obtener igualando la energía de un átomo de red calculada por la ecuación [15] a la energía de cohesión del modelo del átomo embebido  $E_i$  (ecuación [10]). En las ecuaciones [16], se muestra como calcular la función de embebimiento utilizando la ecuación de Rose, si se conoce la función repulsiva  $V_{ij}(r_{ij}(a))$  y la densidad electrónica  $\rho_i(a)$  en función del parámetro de red  $a$ . Nótese que, debido a la definición de la función de embebimiento en términos de la ecuación de estado de los materiales puros, la constante de red de equilibrio, la energía de sublimación y el módulo de compresibilidad son entonces correctos para este tipo de materiales.

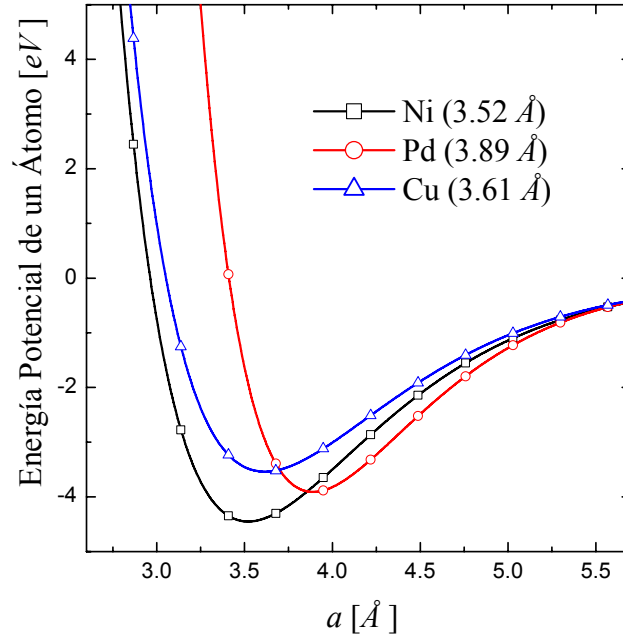


Fig. 6. Energía potencial de un átomo en una red de Ni, Cu y Pd en función del parámetro de red. El valor numérico que aparece junto a cada especie atómica corresponde al valor del parámetro de red para el que la energía es mínima.

$$[16] \quad F_i(\rho_i(a)) = E_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n V_{ij}(r_{ij}) = E_{sub}(1 + a^*) e^{-a^*} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n V_{ij}(r_{ij}(a))$$

$$\rho_i = \rho_i(a)$$

Para bajas densidades electrónicas ( $a \rightarrow \infty$ ), la función de embebimiento tiende a 0. Físicamente esto equivaldría a afirmar que en ausencia de una densidad electrónica no es posible embeber a un átomo en una red de un sistema de enlace metálico. Para altas densidades, la función de embebimiento obtenida por el procedimiento anterior puede llegar a hacerse creciente, lo que implicaría una contribución repulsiva que no responde físicamente a la idea que representa la función de embebimiento. En los trabajos de Daw, Baskes y Foiles<sup>87,112</sup> existen discrepancias sobre el comportamiento de la función de embebimiento a altas densidades. El análisis del potencial entre dos átomos o dímero<sup>120</sup> es un punto de apoyo para considerar físicamente válida la función de embebimiento hasta su mínimo caso de existir, ya que, una función de embebimiento creciente disminuiría (haría más negativa) la pendiente de la curva de potencial entre los dos átomos conforme disminuye su separación y, por tanto, la fuerza sería más repulsiva, en contra del significado físico del embebimiento. De hecho, la justificación principal para considerar plausible sólo el valor de la función de embebimiento para bajas densidades se halla en que, para altas densidades ni siquiera se puede plantear la validez del modelo del EAM, ya que, el término  $V_{ij}$

ofrece muy poca repulsión entre los átomos. Por este motivo, cuando la separación interatómica es pequeña, hecho que se da especialmente en procesos colisionales derivados del bombardeo, este modelo se debe conectar con un potencial de dos cuerpos, como por ejemplo el potencial Universal (ZBL). Con el fin de realizar este empalme debemos suprimir, si no es despreciable, la contribución del embebimiento, para lo cual la función de embebimiento la haremos constante a altas densidades electrónicas, de forma que su contribución a la fuerza de interacción de los átomos sea nula. Las líneas maestras para realizar esta unión se indican en el apartado 14.1.1 correspondiente al índice.

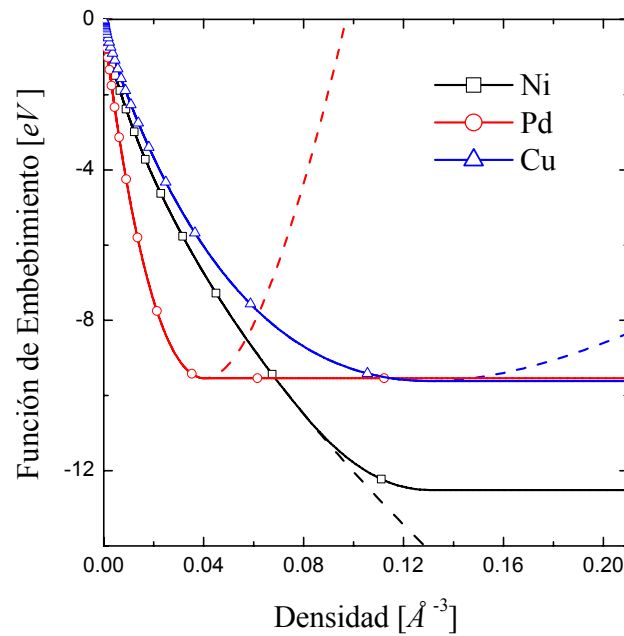


Fig. 7. Función de embebimiento para el Ni, Cu y Pd en el potencial del átomo embebido. A trazo discontinuo se muestra el tramo de función de embebimiento que ha sido sustituido.

Teniendo en cuenta los argumentos anteriores, consideraremos que la función de embebimiento, en su dependencia con la densidad electrónica, es físicamente correcta mientras decrezca. Para valores grandes de la densidad, haremos que la función de embebimiento se haga constante de un modo suave. En el caso de que la función de embebimiento tenga un mínimo y se vuelva creciente, consideraremos correcta la función de embebimiento hasta ese mínimo, y para densidades mayores le asignaremos un valor constante correspondiente al valor de la función en dicho mínimo. En el caso del Pd y del Cu encontramos un mínimo para las densidades de  $0.040384412 \text{ Å}^{-3}$  y  $0.13039932 \text{ Å}^{-3}$ , respectivamente. A partir de esas densidades el embebimiento lo convertiremos en una función constante. El valor de esa constante para el Pd es  $-9.5390034 \text{ eV}$ ; y para el Cu,  $-9.6141363 \text{ eV}$ . Para el Ni estimamos la validez de la función de embebimiento hasta un valor de la densidad de  $0.080181279 \text{ Å}^{-3}$ , a partir de este valor y hasta una densidad de  $0.13 \text{ Å}^{-3}$ , utilizaremos un polinomio de segundo grado ( $F(\rho) = 1.1538526 - 210.22247 \rho + 808.54798 \rho^2$ ) para empalmar la función de embebimiento con una

recta de pendiente nula, de forma que su derivada sea también continua en los puntos de empalme. En la Fig. 7 hemos representado la función de embebimiento obtenida para el Cu, el Ni y el Pd, junto con sus extensiones para altas densidades. A trazo discontinuo se muestra el tramo de la función de embebimiento que se ha sustituido por las mencionadas extensiones.

	Ni		Pd		Cu	
Rango[ $\text{\AA}^{-3}$ ]	(0, 0.04)	(0.004, 0.2)	(0, 0.03)	(0.004, 0.2)	(0, 0.04)	(0.004, 0.2)
$a_0$	-2.757978566 e2	-3.539183981 e-1	-1.077208549 e-2	-1.772918319 e-1	-8.77713167 e-3	-1.444795734 e-1
$a_1$	-5.543589951 e-2	-2.713146025 e2	-7.124715132 e2	-5.376111943 e2	-3.424713463 e2	-2.244051132 e2
$a_2$	1.095204846 e5	6.025498223 e3	9.371582031 e4	9.908455503 e3	4.688192487 e4	3.258324528 e3
$a_3$	-1.984621741 e7	-1.479490167 e5	-2.151291218 e7	-7.510904094 e4	-8.479681042 e6	-5.905505596 e4
$a_4$	2.136660003 e9	2.542115098 e6	3.138300168 e9	5.893504606 e5	9.276258339 e8	9.830916559 e5
$a_5$	-1.382783836 e11	-2.848694650 e7	-2.748307938 e11	-5.352925714 e6	-6.102706572 e10	-1.110310116 e7
$a_6$	5.444287706 e12	2.031203455 e8	1.463408465 e13	4.020154856 e7	2.443281311 e12	7.987792239 e7
$a_7$	-1.275376467 e14	-8.859026610 e8	-4.636051259 e14	-1.931292248 e8	-5.821561573 e13	-3.507488783 e8
$a_8$	1.632597771 e15	2.150416247 e9	8.025975437 e15	5.108417621 e8	7.581023435 e14	8.556682318 e8
$a_9$	-8.785982302 e15	-2.222694275 e9	-5.84187924 e16	-5.654318530 e8	-4.150950982 e15	-8.877691764 e8

Tabla 5. Coeficientes del ajuste polinómico de la función de embebimiento para Ni, Pd y Cu en el potencial del átomo embebido. El rango de densidades se ha dividido en dos tramos; por este motivo para cada especie aparecen dos conjuntos de coeficientes, cada uno correspondiente a un rango de densidades.

Los valores obtenidos numéricamente para  $F_A(\rho)$  los hemos ajustado a expresiones polinómicas para, de esta manera, hacerlos más operativos a la hora de utilizarlos en simulaciones de dinámica molecular. En concreto se utilizó el ajuste a un polinomio de noveno grado:  $F(\rho) = \sum_{j=0}^9 a_j \rho^j$ . En la

Tabla 5 damos los valores de los coeficientes  $a_j$  obtenidos en dicho ajuste para las tres especies: Ni, Cu y Pd. Con el fin de que dicho ajuste sea bueno en todo el rango de densidades se optó por dividir la curva de la función de embebimiento en dos tramos, uno correspondiente a densidades pequeñas, y otro correspondiente a densidades en torno al equilibrio, produciéndose la unión en una densidad de 0.005  $\text{\AA}^{-3}$ . El elevado número de puntos de que disponíamos para densidades muy pequeñas hacía que una única función polinómica tuviese un ajuste muy fino para esas densidades y, sin embargo, un comportamiento oscilatorio poco físico para densidades próximas a las de equilibrio, es decir, a la

densidad electrónica que experimenta un átomo en una red con el parámetro ideal. De hecho, un mínimo de la energía potencial de un átomo en el parámetro de red estable sólo se consigue con un ajuste muy fino de la función de embebimiento para densidades muy próximas a las de equilibrio.

### 2.2.2. Potencial de Ackland

Ackland et al.<sup>127</sup> desarrollaron su potencial para aleaciones de metales nobles partiendo del potencial de Finnis y Sinclair<sup>94</sup>. El formalismo de este último potencial (FS) se basa en la aproximación de segundo momento de la teoría “tight-binding”<sup>121</sup> incorporando la conservación de la carga<sup>122,123</sup>. Esta aproximación da lugar a un término de cohesión de muchos cuerpos como es la función de embebimiento que tiene la forma de una raíz cuadrada de un sumatorio de términos de dos cuerpos.

En este modelo, la energía de un átomo  $i$  en un metal se puede escribir como:

$$[17] \quad E_i = \frac{1}{2} \sum_j V_{ij}(r_{ij}) + F(\rho_i) = \frac{1}{2} \sum_j V_{ij}(r_{ij}) - \left( \sum_j \Phi_{ij}(r_{ij}) \right)^{1/2}, \quad \rho_i = \sum_j \Phi_{ij}(r_{ij})$$

donde todos los sumatorios se extienden sobre todos los átomos del sistema.  $V_{ij}$  es un potencial de dos cuerpos repulsivo.  $\Phi_{ij}$  puede interpretarse como la suma de los cuadrados de las integrales de intercambio dentro de la aproximación “tight-binding”. En el caso de aleaciones  $V_{ij}$  y  $\Phi_{ij}$  dependen de las especies de los átomos  $i$  y  $j$ . En la presente tesis estudiamos sólo sistemas binarios, de manera que necesitamos tres funciones diferentes para  $V_{ij}$  y  $\Phi_{ij}$ . Denotaremos a estas funciones por  $V_{AA}$ ,  $V_{AB}$ ,  $V_{BB}$ ,  $\Phi_{AA}$ ,  $\Phi_{AB}$  y  $\Phi_{BB}$ , donde los subíndices  $A$  y  $B$  se refieren a las especies de los átomos involucrados.

Las funciones  $V_{AA}$ ,  $V_{BB}$ ,  $\Phi_{AA}$  y  $\Phi_{BB}$  se identifican con las que se obtienen para metales puros, con el fin de mantener el esquema del modelo original de FS. Además, supondremos que cada una de estas funciones es independiente de la concentración de la aleación. Estas funciones se obtienen ajustando la energía de cohesión, el parámetro de red de equilibrio, las constantes elásticas, el módulo de elasticidad, la energía de formación de vacantes y de falta de apilamiento, y la curva presión-volumen<sup>124</sup>.

Los potenciales derivados por Ackland con los que hemos trabajado son los referidos a los metales nobles: Au, Ag y Cu. A continuación aplicaremos los desarrollos analíticos a estas especies atómicas. Los valores de las funciones  $V_{AA}$ ,  $V_{BB}$ ,  $\Phi_{AA}$  y  $\Phi_{BB}$  para Ag y Au fueron obtenidos para metales puros por Ackland et al.<sup>88</sup>. Los valores para el Cu expuestos aquí son los usados en simulaciones de dañado de radiación<sup>125</sup>, y eliminan el abultamiento que existe en la función repulsiva de dos cuerpos



entre los segundos y terceros vecinos del potencial derivado por Ackland et al.<sup>88</sup>. La función  $\Phi_{AB}$  se eligió como la media geométrica de las funciones  $\Phi_{AA}$  y  $\Phi_{BB}$ . Esta elección es consistente con su interpretación en términos de las integrales de intercambio y minimiza el ajuste empírico. Por tanto, cinco de las seis funciones de ajuste empírico se determinan a partir de las propiedades de metales puros y sólo el potencial de dos cuerpos  $V_{AB}$  se ajusta a las propiedades de las aleaciones. Los primeros trabajos de potenciales empíricos sobre aleaciones<sup>112,126</sup> han usado normalmente el ajuste de la energía de una impureza sustitucional para modelar el comportamiento de este tipo de sistemas binarios. La ventaja de esta propiedad es que es fácil de calcular teóricamente. Sin embargo, esta elección también tiene una serie de inconvenientes que mencionaremos a continuación:

1º) No existen, como tales, datos experimentales de energía para átomos situados como impurezas sustitucionales. Los datos usados normalmente se extrapolan de una región de alrededor del 10% de concentración. En esta concentración, y suponiendo que la interacción entre los átomos se extiende hasta los terceros vecinos, el 72% de los átomos de impureza tienen al menos otra impureza como vecino más cercano, y menos de una impureza entre  $10^{11}$  puede ser vista como aislada (se supone una distribución aleatoria de las especies en una red fcc).

2º) Los efectos de relajación de la red alrededor de la impureza también son significativos. La naturaleza de esta relajación será diferente para un átomo en una aleación del 10% que para una impureza aislada.

Estos inconvenientes llevaron a Ackland et al.<sup>127</sup> a ajustar  $V_{AB}$  a las entalpías de formación de aleaciones aleatorias en concentraciones finitas<sup>128</sup>. Por consistencia con las formas funcionales usadas para los materiales puros emplearon “splines” cúbicos para  $V_{AB}$ . Este hecho asegura derivadas suaves hasta el segundo orden, y por tanto, puede esperarse que sea bueno el análisis de efectos de primer orden (energías), y de segundo orden (relajaciones y constantes elásticas). Sin embargo, para analizar efectos de tercer orden, como la expansión térmica o las constantes de Grüneisen, se requieren funciones con terceras derivadas suaves, con lo cual este potencial no será aconsejable para tales estudios.

Los potenciales obtenidos por Ackland et al.<sup>127</sup> tienen en cuenta la relajación local de los átomos en aleaciones sustitucionales desordenadas, ya que, este efecto resulta ser importante, y tiene que ser tenido en cuenta apropiadamente en el procedimiento de ajuste. El método para llevarlo a cabo consistía en utilizar un procedimiento combinado de cálculos de dinámica molecular y Monte Carlo. Los potenciales así contruidos reproducen las características básicas de los diagramas de fase, diagramas que se hallan de acuerdo con los datos experimentales y con cálculos de primeros principios<sup>129,130</sup>. Estos

potenciales conducen también a una dependencia razonable de los parámetros de red y de las constantes elásticas en función de la concentración, teniendo en cuenta los datos experimentales disponibles.

Las funciones que componen el presente modelo son:

$$[18] \quad V_{AA}(r_{ij}) = \sum_{k=1}^6 a_k^{AA} H(r_k^{AA} - r_{ij})(r_k^{AA} - r_{ij})^3,$$

$$[19] \quad \Phi_{AA}(r_{ij}) = \sum_{k=1}^6 A_k^{AA} H(R_k^{AA} - r_{ij})(R_k^{AA} - r_{ij})^3,$$

$$[20] \quad V_{AB}(r_{ij}) = \sum_{k=1}^3 a_k^{AB} H(r_k^{AB} - r_{ij})(r_k^{AB} - r_{ij})^3,$$

$$[21] \quad \Phi_{AB}(r_{ij}) = \sqrt{\Phi_{AA}(r_{ij})\Phi_{BB}(r_{ij})},$$

donde  $H(x)$  es la función de Heaviside de paso unitario que da la distancia de corte de cada segmento de “spline”.  $V_{BB}$  y  $\Phi_{BB}$  tienen la misma forma que las funciones  $V_{AA}$  y  $\Phi_{AA}$ . Mientras que  $V_{AA}$  es un “spline” cúbico de seis puntos, para  $V_{AB}$  fue suficiente utilizar un “spline” de tres puntos para reproducir los datos experimentales de ajuste (energías de la aleación). Como ya mencionamos los parámetros  $A_k^{AA}$ ,  $a_k^{AA}$ ,  $R_k^{AA}$ , y  $r_k^{AA}$  son idénticos a los determinados para metales puros. Los parámetros  $a_k^{AB}$  y  $r_k^{AB}$  para la función  $V_{AB}$  se determinaron mediante las energías de la aleación. Los valores de todas las constantes del potencial de Ackland relativas al Au, Ag y Cu se exponen en la Tabla 6. Para metales puros estos coeficientes se dan en una forma normalizada; para las aleaciones, como no hay un parámetro de red único para todas las concentraciones con respecto a las que uno puede definir coeficientes, se usan unidades absolutas de  $\text{\AA}$  y  $eV/\text{\AA}^3$  para  $r_k^{AB}$  y  $a_k^{AB}$ , respectivamente.

En la Fig. 8 aparece la representación de la energía de un átomo, dada por la ecuación [17], en un cristal de Ag, Au y Cu, en función del parámetro de red, utilizando los parámetros y expresiones expuestos anteriormente; en el caso del Cu se muestra también la curva obtenida por el modelo de Foiles<sup>112</sup> (EAM). Estas curvas, en las proximidades del mínimo, esto es, del parámetro de red estable (3.615  $\text{\AA}$  para Cu, 4.086  $\text{\AA}$  para Ag, 4.078  $\text{\AA}$  para Au), deben verificar la ecuación universal de estado de los metales de Rose et al.<sup>119</sup>, puesto que esta ecuación sirve para ajustar los parámetros del potencial, ya sea, directamente en el caso del potencial de Foiles, o bien a través de la curva presión-volumen en el caso del potencial de Ackland. Así se observa, por ejemplo, como las dos curvas referidas al Cu correspondientes a los dos modelos, Foiles y Ackland, coinciden en torno al mínimo.

	$A_1$	$A_2$	$R_1$	$R_2$
Ag	1.458761	42.946555	1.2247449	1.0
Au	21.930125	284.99631	1.1180065	0.8660254
Cu	10.03718305	17.06363299	1.225	0.99

	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$
AgAg	1.2247449	1.1547054	1.1180065	1.0	0.8660254	0.7071068
AgAu	4.40856	3.46970	3.0	0.0	0.0	0.0
AgCu	4.15800	3.15700	3.0	0.0	0.0	0.0
AuAu	1.2247449	1.1547054	1.1180065	1.0	0.8660254	0.7071068
AuCu	4.309816	4.047479	3.297946	0.0	0.0	0.0
CuCu	1.225	1.202	1.154	1.050	0.866	0.707

	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$
AgAg	2.0368404 e1	-1.0236075 e2	9.431277 e1	-6.220051	3.1080889 e1	1.7556047 e2
AgAu	3.566503525 e-3	1.015075326	0.0	0.0	0.0	0.0
AgCu	3.533037752 e-2	8.518466353 e-1	0.0	0.0	0.0	0.0
AuAu	2.9059066 e1	-1.5314779 e2	1.4817881 e2	-2.220508 e1	7.271465 e1	1.9926269 e2
AuCu	-8.554551660 e-2	1.92835880 e-1	7.5932286 e-1	0.0	0.0	0.0
CuCu	6.173525861 e1	-1.0818467800 e2	5.700053948 e1	-1.288796578 e1	3.916381901 e1	0.0

Tabla 6. Constantes para el potencial de Ackland de Cu, Ag y Au y sus aleaciones.

Al igual que ocurría para el potencial desarrollado por Foiles, el término  $V_{ij}$  ofrece muy poca repulsión entre átomos cuando la separación interatómica es pequeña. Nos referimos fundamentalmente a separaciones características de procesos colisionales derivados del bombardeo. Por este motivo, en ese rango de distancias este potencial se debe conectar con un potencial de dos cuerpos, como por ejemplo el potencial Universal (ZBL). Las líneas maestras para realizar esta unión se indican en el apartado 14.1.2 correspondiente al índice.

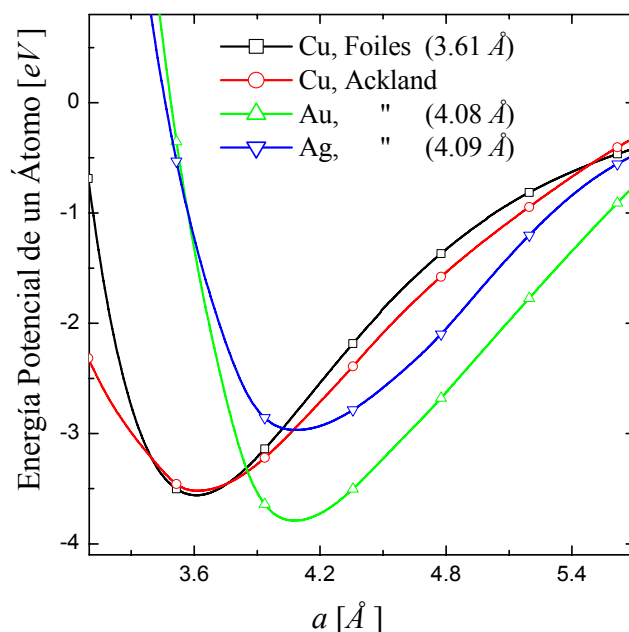


Fig. 8. Energía potencial de un átomo en redes de Cu, Ag y Au en función del parámetro de red en el modelo de Ackland. El valor numérico que aparece junto a cada especie atómica corresponde al valor del parámetro de red para el que la energía es mínima. También aparece la energía potencial de un átomo de Cu en el modelo del EAM.

### 2.2.3. Análisis Comparativo

Para la elaboración de esta tesis hemos utilizado tanto el potencial desarrollado por Foiles<sup>112</sup> como el elaborado por Ackland<sup>127</sup>. Como dejamos claro en nuestra exposición, el primero ajusta la energía de una impureza sustitucional (SSI) o energía de una aleación diluida, mientras el segundo ajusta energías de la aleación para diferentes rangos de concentración. Desde este punto de vista es de esperar que a la hora de describir propiedades de aleaciones, el potencial de Ackland obtenga mejores resultados que el potencial de Foiles. En nuestro caso, analizamos interfases de perfil de concentración abrupto y, por tanto, sistemas que no llegan a tener todas las características de una aleación. Es por ello por lo que pensamos que ambos potenciales pueden dar buenos resultados aplicados a estos sistemas. Lo que si es cierto es que el potencial de Ackland es un potencial analíticamente mejor elaborado, ya que, no surge de la resolución numérica de una ecuación (ec. [16]). Por tanto, no precisa de ningún ajuste numérico, hecho que se traduce en menores errores en la simulación. Estos ajustes hacen además que el potencial de Foiles sea más lento de cálculo y, por tanto, menos operativo en simulaciones de MD. Finalmente indicaremos que en la elaboración actual de potenciales empíricos de aleaciones se utilizan propiedades más complejas de estos sistemas para determinar los parámetros del potencial<sup>131</sup>, aunque todavía siguen vigentes las ideas de Foiles de ajustar la energía de impurezas sustitucionales<sup>132</sup>.



### **3. MODELOS ANALÍTICOS**

En este capítulo exponemos dos modelos analíticos que han sido fundamentales para entender los procesos de bombardeo y recolocación atómica en sólidos. Por su importancia, y por ser una de las primeras teorías relacionadas con el bombardeo de sólidos, realizamos una breve introducción de la teoría LSS. Esta teoría se basa en el frenado continuo de iones, ya sea nuclear o electrónico, en su interacción con la materia, y permite hacer estimaciones muy acertadas de rangos de penetración. El segundo modelo, la ecuación de balance, rellena el vacío existente en el estudio de los procesos de recolocación de los componentes del sólido durante el bombardeo. Esta ecuación describe la evolución de la composición del blanco modelando efectos de mezclado, eyección e implantación en su fase colisional y post-colisional.

#### **3.1. Frenado Nuclear y Electrónico**

De acuerdo con la teoría Lindhard, Scharff y Schiott (LSS)<sup>15</sup>, la energía perdida por un ion interactuando con un sólido puede ser expresada como la suma de las pérdidas por colisiones nucleares o elásticas, con las pérdidas por colisiones electrónicas o inelásticas:

$$[22] \quad \frac{d\varepsilon}{d\rho} = \left[ \frac{d\varepsilon}{d\rho} \right]_n + \left[ \frac{d\varepsilon}{d\rho} \right]_e = -[s_n(\varepsilon) + s_e(\varepsilon)]$$

$s_e$  y  $s_n$  son las potencias de frenado electrónico y nuclear, respectivamente (“stopping powers”). En esta ecuación hemos utilizado la notación introducida por sus autores, siendo  $\varepsilon$  la energía reducida y  $\rho$  el rango reducido total seguido por el ion. Ambos se obtienen de las siguientes expresiones:

$$[23] \quad \varepsilon = E \frac{a M_2}{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)}$$

$$\rho = R N M_2 \frac{4\pi a^2 M_1}{(M_1 + M_2)^2}$$

El subíndice 1 se refiere al átomo proyectil y el 2 al átomo blanco,  $M$  es la masa atómica,  $Z$  el número atómico,  $a$  es la longitud de apantallamiento,  $N$  es el número de átomos por unidad de volumen,  $E$  es la energía del proyectil y  $R$  su rango. La teoría LSS utilizó el potencial interatómico de Thomas-Fermi con la función de apantallamiento propuesta por Linhard et al.<sup>91</sup> para obtener la potencia de frenado  $s_n$ . Una representación gráfica de las potencias de frenado electrónico y nuclear en función de la energía reducida se encuentra en el trabajo de Robinson<sup>133</sup>. Las características principales de las dos curvas son que presentan un máximo y tienden a cero para muy altas y muy bajas energías. En la Tabla 7 mostramos la situación de los máximos de frenado nuclear  $E_1$ , y electrónico  $E_3$ , para bombardeo de Si con diferentes iones con distintas energías reducidas  $\varepsilon$ .

La potencia de frenado nuclear  $s_n$  con las unidades reducidas es independiente de la combinación ion-átomo blanco; es, por tanto, una curva universal. Por su parte, las pérdidas de energía electrónica sí que dependen de la razón de masa de ambos átomos. En la Tabla 7 aparece el valor de la energía  $E_2$  para el cual las pérdidas electrónicas y las nucleares se hacen del mismo orden. De esta tabla se concluye que para valores de  $\varepsilon > 1$  ( $\varepsilon/E \times E_2 > 1$ ) la contribución de las colisiones inelásticas debe tenerse en cuenta puesto que se hace del mismo orden que el frenado nuclear. En general, las pérdidas inelásticas deben considerarse cuando se trate de proyectiles ligeros, incluso a bajas energías.

Considerando un potencial tipo ley-potencia (ec. [8]), podemos calcular analíticamente la potencia de frenado nuclear, resultando:

$$[24] \quad s_n(\varepsilon) = -\frac{\lambda_m}{2(1-m)} \varepsilon^{1-2m}$$

donde  $\lambda_m$  y  $m$  se obtienen del ajuste de la potencia de frenado a potenciales más exactos. Esta expresión ha sido utilizada para calcular mezclado atómico inducido por bombardeo iónico en sólidos con marcadores compuestos de isótopos y con bajas concentraciones de impurezas<sup>134</sup>.

Ion	$\varepsilon/E$ [keV <sup>-1</sup> ]	$\rho/R$ [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]	$a_u$ [Å]	$k$	$E_1$ [keV]	$E_2$ [keV]	$E_3$ [keV]
B	0.102	25.37	0.14266	0.22	3	1.7 e1	3 e3
Si	0.0226	25.07	0.12762				
P	0.020	24.61	0.12660	0.14	17	1.40 e2	3 e4
As	0.0047	16.13	0.11507	0.12	73	8.00 e2	2 e5
Sb	0.0020	11.11	0.10878	0.11	180	2 e3	6 e5

Tabla 7. Energía reducida  $\varepsilon$ , rango reducido  $\rho$ , constante  $k$  y energías para el máximo frenado nuclear  $E_1$ , igual frenado nuclear que electrónico  $E_2$ , y máximo frenado electrónico  $E_3$ , para bombardeo de Si con diferentes iones. Los valores se obtuvieron considerando la distancia de apantallamiento universal  $a_u$ .

Las pérdidas de energía debidas a interacciones electrónicas son consecuencia de que tanto los iones como los átomos en movimiento pueden excitarse o ionizarse durante las colisiones. Para materiales amorfos y bajas velocidades, los electrones forman un gas de electrones libre y las pérdidas de energía inelástica resultan proporcionales a la velocidad del ion. En este caso, los electrones se mueven mucho más rápidamente que los proyectiles y no pueden tomar energía de estos en una colisión, de acuerdo a un argumento de tipo adiabático<sup>16</sup>. Siguiendo la formulación de Lindhard et al.<sup>135</sup>, las pérdidas de energía electrónica se pueden aproximar por:

$$[25] \quad s_n(\varepsilon) = k\varepsilon^{1/2}, \quad k \approx \frac{0.0793 Z_1^{1/6} Z_1^{1/2} Z_2^{1/2} (M_1 + M_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} M_1^{3/2} M_2^{1/2}}$$

Esta potencia de frenado no es una función universal como en el caso del frenado nuclear, y depende del par ion-átomo blanco. En la Tabla 7 aparecen los valores de  $k$  para algunos tipos de iones en Si. Se puede observar que este factor decrece con la masa del ion, por tanto, las pérdidas de energía inelástica serán más importantes para iones más ligeros. La expresión anterior se utiliza en los códigos MC-TOPS y TOPSTUI desarrollados por el autor.

Como primera aproximación, el rango de un ion se puede obtener de:



$$[26] \quad \rho(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \frac{d\varepsilon}{s_n(\varepsilon) + s_e(\varepsilon)}$$

Esta aproximación es válida cuando la energía transmitida en las colisiones es mucho más pequeña que la energía inicial del ion. En la Tabla 7 aparece el cociente  $\rho/R$  para bombardeo de Si con diferentes iones. Sin embargo, la magnitud de interés es la distribución de rangos de iones en el sólido, para su cálculo se recurre a ecuaciones de transporte<sup>16,18</sup>.

## 3.2. Modelo de Balance Atómico

A partir de una ecuación de estabilidad y por procedimientos balísticos, Sigmund et al.<sup>2</sup> desarrollaron una ecuación llamada de balance que rige la evolución de la composición con la dosis de bombardeo en blancos poliatómicos. Esta ecuación tiene en cuenta procesos atómicos de mezclado y de eyección. Además se ha generalizado<sup>1</sup> para incluir fenómenos de implantación.

### 3.2.1. Condición de Estabilidad

El mezclado atómico, la eyección y la implantación provocan acumulaciones y vaciamientos de átomos en ciertas regiones del sólido<sup>136-138</sup>. Estas variaciones de densidad pueden llegar a ser considerables. El sólido, de forma espontánea, tiende a restituir su densidad natural relajando su estructura altamente dañada. Este aspecto se observa, por ejemplo, en simulaciones de dinámica molecular<sup>22,40</sup>. Se puede suponer que tal relajación es un flujo atómico y homogéneo de átomos dentro de esa zona de material, de modo que se garantice un criterio de estabilidad.

Consideremos un sólido poliatómico formado por  $i=1, 2, \dots, n$  especies atómicas distintas con números atómicos  $Z_i$  y masa atómicas  $M_i$ , bombardeado por un ion, especie atómica  $i=0$ , de número atómico  $Z_0$  y masa atómica  $M_0$ . El criterio de estabilidad más comúnmente aceptado para un sólido es<sup>2,25,65,55</sup>:

$$[27] \quad \sum_{i=0}^n N_i(x, \Phi) \Omega_i = 1$$

donde  $N_i$  el número de átomos por unidad de volumen de la especie  $i$ , y  $\Omega_i$  el *volumen atómico efectivo*<sup>\*</sup> asociado a ese átomo en la estructura considerada.

Este criterio garantiza que todo el volumen del sólido está ocupado por átomos, y no existe ninguna vacante (ausencia de átomo) ni intersticial (átomo con menor volumen atómico). Esta condición ha sido ampliamente utilizada en la literatura<sup>2,55,139,140</sup> bajo la simplificación  $\Omega_i = N^{-1}$ , siendo  $N$  el número de posiciones atómicas por unidad de volumen. Esta elección de volúmenes atómicos idénticos para todas las especies es equivalente a una relajación a densidad atómica constante, y es solamente aceptable en el caso de que las masas de los átomos sean similares o en especies atómicas diluidas<sup>54,55</sup>.

### 3.2.2. Ecuación de Balance

Analicemos la evolución del número de átomos por unidad de volumen de la especie  $i$  con la dosis de bombardeo (número de iones incidentes por unidad de superficie). Debido a mecanismos de recolocación (mezclado o eyección),  $N_i$  sufrirá un cambio por incremento de dosis  $\delta\phi$  de valor:

$$[\delta N_i]_{recol} = \delta\phi L_i N_i \quad [28]$$

siendo  $L_i$  el operador recolocación definido por:

$$L_i N_i(x) = \int d\sigma_i(x-z, z) N_i(x-z) - \int d\sigma_i(x, z) N_i(x) \quad [29]$$

donde  $d\sigma_i(x, z)$  es la sección eficaz diferencial de recolocación<sup>57</sup> definida como la probabilidad de que un átomo inicialmente situado en la posición  $(x, dx)$  sea recolocado en la posición  $(x+z, dz)$  después de una dosis de iones  $\delta\phi$ . En la Fig. 9 representamos esquemáticamente el significado de la sección eficaz de recolocación. Las secciones eficaces de recolocación han sido obtenidas analíticamente para el caso de baja concentración de impurezas o de impurezas de masa muy parecida a la matriz como los isótopos<sup>1,141</sup>. Estas secciones se pueden descomponer a su vez en suma de la sección eficaz de eyección y las secciones eficaces de recolocación para los mecanismos de mezclado por retroimplantación (debido a primarios) y de mezclado isótropo (debido a la cascada sin primarios).

---

<sup>\*</sup> El volumen por átomo de una especie atómica no sólo depende del átomo sino de su estado de agregación. Es más, un átomo dentro de un sólido puede tener diferente volumen asociado dependiendo de su posición (cerca de una vacante, en posición intersticial, etc.). El volumen efectivo será el promedio de todos los posibles volúmenes que puede ocupar un átomo dentro de un sólido.

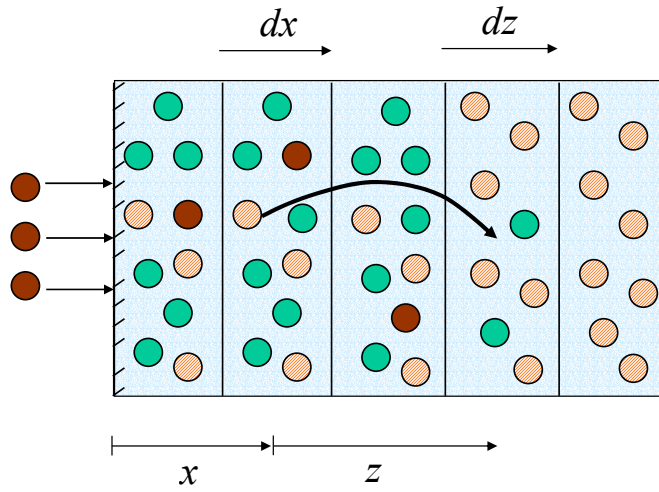


Fig. 9. La sección eficaz diferencial de recolocación se define como la probabilidad de que un átomo situado inicialmente en una capa de posición  $x$  y espesor  $dx$  sea recolocado en una capa de posición  $x+z$  y espesor  $dz$  después de un incremento de dosis  $\delta\phi$ .

Discutamos ahora el proceso de relajación y tratemos de modelar sus efectos. El sólido tras el incremento de dosis debe relajarse homogéneamente de acuerdo con una cierta función de relajación  $h(x)$ , de modo que las densidades cambien en:

$$[30] \quad N'_i = \frac{N_i}{1 + \delta\phi h(x)} \approx N_i(1 - \delta\phi h(x))$$

donde  $N_i$  representa la densidad antes de la relajación y  $N'_i$  la densidad después de la relajación. De acuerdo con el criterio de estabilidad dado por la ecuación [27] tendremos que:

$$[31] \quad \sum_{i=0}^n N'_i \Omega_i = 1$$

La ecuación anterior se debe verificar para todo  $x$ , sin embargo esta ecuación no la cumplen las concentraciones modificadas  $N_i$  previas a la relajación.

Una relajación de este tipo es equivalente a un cambio de coordenadas que comprima las zonas vaciadas y expanda las zonas donde se ha acumulado material, esto es:

$$[32] \quad \sum_{i=0}^n \int_0^x N_i \Omega_i dx' = \sum_{i=0}^n \int_0^y N'_i \Omega_i dy' = \int_0^y \left( \sum_{i=0}^n N'_i \Omega_i \right) dy' = \int_0^y dy' = y(x)$$

Sustituyendo la ecuación [30] en la [32]:

$$\begin{aligned}
 [33] \quad y(x) &= \sum_{i=0}^n \int_0^x N_i \Omega_i dx' = \sum_{i=0}^n \int_0^x N_i' (1 + \delta\phi h(x')) \Omega_i dx' = \\
 &= \int_0^x \left( \sum_{i=0}^n N_i' \Omega_i \right) (1 + \delta\phi h(x')) dx' = \int_0^x (1 + \delta\phi h(x')) dx' = x + \delta\phi \int_0^x h(x') dx'
 \end{aligned}$$

Se puede comprobar que este cambio de coordenadas mantiene siempre la superficie en  $x=0$ . Esto es debido a que el proceso de relajación lo hemos referido siempre a la superficie\*. Por tanto, el proceso de relajación es equivalente a un cambio de sistema de coordenadas dado por:

$$[34] \quad y(x) = x + \delta\phi \int_0^x h(x') dx'$$

más una variación de magnitud en la densidad dada por la ecuación [30].

La variación neta de concentración debida a la relajación será:

$$[35] \quad (\delta N_i)_{relax} = N_i'(x) - N_i(x)$$

donde  $N_i'$  está medida en el nuevo sistema de coordenadas y  $N_i$  en el antiguo, aunque en puntos  $x$  equivalentes. El valor de  $N_i'$  proviene de un valor de concentración sin relajar  $N_i$ , a través de la ecuación [30] en un punto  $x - \delta\phi \int_0^x h(x') dx'$  en el sistema antiguo de coordenadas, tal que en el nuevo sistema corresponde a  $x$ , como se puede comprobar sustituyendo este valor en la ecuación [34]. Por tanto:

$$[36] \quad N_i'(x) = N_i \left( x - \delta\phi \int_0^x h(x') dx' \right) (1 - \delta\phi h(x))$$

Si desarrollamos la expresión anterior en  $\delta\phi$  hasta primer orden obtenemos:

$$[37] \quad N_i'(x) = N_i(x) - \delta\phi \frac{\partial N_i}{\partial x} \int_0^x h(x') dx' - \delta\phi N_i(x) h(x)$$

Sustituyendo este valor en la ecuación [35] se tiene:

$$[38] \quad (\delta N_i)_{relax} = -\delta\phi \frac{\partial}{\partial x} \left( N_i(x) \int_0^x h(x') dx' \right)$$

---

\* En el trabajo original de Sigmund et al.<sup>2</sup> la relajación se refería al infinito, pues ésta es una zona no alterada por los procesos de mezclado e implantación, y allí los dos sistemas de coordenadas debían coincidir. Como consecuencia de la eyección se produce un corrimiento de la superficie hacia el interior del sólido o recesión superficial. Como es preciso mantener la superficie en  $x=0$  para no cambiar el punto de referencia de los operadores de recolocación (a diferencia del formalismo de Littmark y Hofer<sup>54,55</sup>) es preciso realizar una traslación de igual magnitud y sentido opuesto a la recesión superficial. Esta traslación es la que se ha evitado por el tratamiento aquí expuesto.

La variación de la concentración de la especie  $i$  se obtendrá ahora sumando las variaciones debidas a los procesos de recolocación (mezclado o eyección) [28] y de relajación [38]. De esta manera obtenemos la ecuación de balance de una especie atómica derivada por Sigmund et al.<sup>2</sup>:

$$[39] \quad \frac{\partial N_i(x, \phi)}{\partial \phi} = L_i N_i(x, \phi) - \frac{\partial}{\partial x} \left( N_i(x, \phi) \int_0^x h(x', \phi) dx' \right)$$

En el caso de que esta ecuación deba tener en cuenta los efectos de la implantación hay que añadir un término adicional obtenido a partir de la función de rangos del ion:

$$[40] \quad (\delta N_0)_{implan} = \delta \phi F_{R0}(x, \phi, E, \eta)$$

donde  $i=0$  denota la especie atómica del ion y  $F_{R0}(x, \phi, E, \eta)$  es su distribución de rangos,  $E$  es la energía del ion, y  $\eta$  el coseno del ángulo que forma la dirección de incidencia de éste con la normal a la superficie. Esta función de rangos depende de la composición instantánea  $N_i$ , no obstante, por simplicidad, esa dependencia la hemos expresado a través de la dependencia con la dosis  $\phi$ .

Teniendo en cuenta este último incremento de concentración la ecuación de balance de la especie  $i$  se escribe:

$$[41] \quad \frac{\partial N_i(x, \phi)}{\partial \phi} = L_i N_i(x, \phi) - \frac{\partial}{\partial x} \left( N_i(x, \phi) \int_0^x h(x', \phi) dx' \right) + \delta_{i0} F_{R0}(x, \phi, E, \eta)$$

donde  $\delta_{i0}$  es la delta de Kronecker que toma el valor de 1 sólo cuando los dos subíndices son iguales y de 0 en cualquier otro caso.

La condición de estabilidad [27] nos permite calcular la función de relajación  $h(x, \phi)$  sin más que multiplicar la ecuación [41] por  $\Omega_i$  y sumar para todo  $i$ :

$$[42] \quad h(x, \phi) = \sum_{i=0}^n \Omega_i L_i N_i(x, \phi) + F_{R0}(x, \phi, E, \eta) \Omega_0$$

Esta expresión de la función de relajación es idéntica a la deducida por Sigmund et al.<sup>2</sup> salvo por el término debido a la implantación.

Por comodidad en algunas ocasiones se trabaja con las fracciones atómicas en volumen definidas por:

$$[43] \quad \alpha_i(x, \phi) = N_i(x, \phi) \Omega_i$$

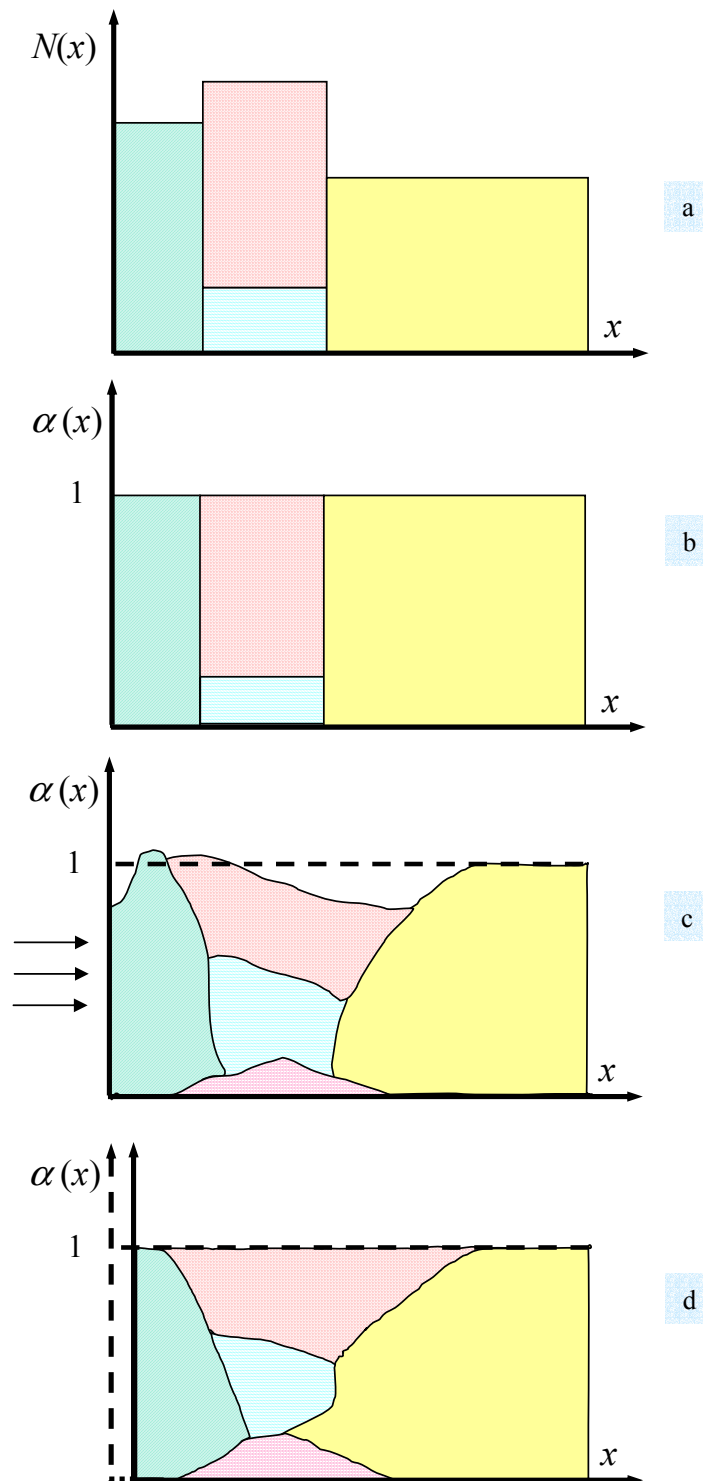


Fig. 10. Etapas que modela la ecuación de balance: a) Blanco en densidades, b) blanco en fracciones atómicas en volumen, c) variación espacial de las concentraciones tras un incremento de dosis, y d) relajación de la estructura y recesión de la superficie.

hecho que nos conduce a las siguientes expresiones para la ecuación de balance, función de relajación y ecuación de estabilidad:

$$[44] \quad \frac{\partial \alpha_i(x, \phi)}{\partial \phi} = L_i \alpha_i(x, \phi) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha_i(x, \phi) \int_0^x h(x', \phi) dx' \right) + \delta_{i0} F_{R_0}(x, \phi, E, \eta) \Omega_0$$

$$[45] \quad h(x, \phi) = \sum_{i=0}^n L_i \alpha_i(x, \phi) + F_{R_0}(x, \phi, E, \eta) \Omega_0$$

$$[46] \quad \sum_{i=0}^n \alpha_i(x, \phi) = 1$$

La Fig. 10 muestra esquemáticamente las diferentes etapas que modela la ecuación integrodiferencial de balance. La figura “a” representa un blanco compuesto por distintas capas de distintas composiciones y densidades. En la figura “b” aparece el mismo blanco, si bien ahora la composición se ha expresado en fracciones atómicas en volumen. Tras sufrir un incremento de dosis (figura “c”), el sólido habrá variado su distribución espacial de concentraciones, presentando acumulaciones y vaciamientos. Para tener un blanco estable es necesario relajar estos excesos y defectos de materia. Este proceso se representa en la figura “d”, en ella se observa como la superficie del sólido retrocede debido a la pérdida de átomos por eyección, y como sus componentes se redistribuyen para verificar el criterio de estabilidad. Después de esta fase, el sólido vuelve a sufrir un nuevo incremento de dosis retornando al paso “c”. Señalaremos, por último, que la ecuación de balance ha permitido calcular analíticamente la evolución de la concentración de un marcador con la dosis del ion, posibilitando una comparación directa con resultados experimentales (medidas con SIMS)<sup>134</sup>.

## 4. MODELOS DE SIMULACIÓN

Las simulaciones por ordenador permiten estudiar sistemas complejos, difíciles de abordar por métodos analíticos, de ahí su enorme utilización en todos los campos de la Física<sup>30</sup>. En nuestro caso son un camino directo para obtener información detallada de los procesos físicos que tienen lugar en un sólido a escala microscópica.

En este capítulo estudiaremos dos técnicas distintas de simulación de procesos atómicos en sólidos. Empezaremos analizando la aproximación de colisión binaria (BCA) y su implementación mediante la técnica Monte Carlo. Este procedimiento es un buen método para simular los procesos colisionales en el régimen de alta energía. Las trayectorias del proyectil y de todas las partículas puestas en movimiento quedan simuladas como una secuencia de colisiones binarias. En este tipo de simulaciones juegan un importante papel los potenciales binarios repulsivos utilizados para describir las interacciones entre las partículas.

Expondremos, a continuación, los fundamentos teóricos de la dinámica molecular (MD), centrándonos fundamentalmente en los algoritmos de integración utilizados para la resolución de las ecuaciones de movimiento. Aunque este método es más exacto que el anterior, es todavía poco operativo en condiciones de alta energía o cuando se quieren estudiar efectos que abarcan varias de las fases del bombardeo iónico, esto es, procesos de una gran extensión temporal. La dinámica molecular se sirve de



potenciales empíricos de muchos cuerpos para describir las interacciones entre las partículas. Uno de los principales escollos que encuentra esta técnica de simulación consiste en encontrar potenciales de interacción que describan de modo fidedigno las propiedades del estado sólido, y a la vez sean operativos desde el punto de vista del cálculo numérico. Dada la escasa operatividad, desde el punto de vista de tiempo de cálculo, de modelos más refinados como los “tight binding” y *ab initio*, dedicamos sólo un breve apartado para discutir sus características. Las ventajas e inconvenientes de los diferentes modelos de simulación serán expuestos en un apartado final.

## 4.1. Modelo de Colisiones Binarias (BCA)

En la aproximación de colisión binaria (BCA), la trayectoria de una partícula energética se obtiene aproximando ésta a una línea quebrada donde los vértices representan las colisiones con una única partícula, y las rectas las trayectorias asintóticas emergentes de las colisiones. En definitiva, la trayectoria surge de una secuencia de colisiones binarias. En este apartado exponemos los fundamentos teóricos de la BCA junto con los resultados más interesantes de la teoría clásica de colisiones, en concreto, aquellos que se utilizan para determinar las energías transferidas y los ángulos de dispersión de las partículas.

### 4.1.1. Fundamentos de la BCA

En el régimen de altas energías es donde el cálculo de la trayectoria de una partícula como resultado de una interacción con la partícula más cercana es más fiable y exacto<sup>142</sup>. El proceso colisional afecta únicamente a las dos partículas en colisión, proyectil y átomo blanco, quedando inalterado el entorno que les rodea, éste es el llamado modelo de aproximación de colisión binaria (“Binary Collision Approximation” BCA).

Las premisas en las cuales se sustenta este modelo son: 1º) La colisión es elástica y binaria; 2º) la dispersión de las partículas en colisión se produce en un sólo punto, definido éste como el punto de máxima proximidad entre ambas partículas; 3º) las trayectorias emergentes de las partículas en colisión se aproximan a sus trayectorias asintóticas; y 4º) entre dos colisiones, las partículas no interaccionan con ninguna otra partícula del sistema, de tal manera que el recorrido entre colisiones queda definido por

líneas rectas. Bajo estas hipótesis profundizaremos, a continuación, en la colisión de dos partículas bajo el prisma o enfoque de la mecánica clásica.

#### 4.1.2. Cinemática de una Colisión Elástica

Vamos a analizar la colisión elástica entre dos partículas de masas  $M_1$  y  $M_2$  que se mueven inicialmente con velocidades  $\mathbf{v}_1$  y  $\mathbf{v}_2$  respecto del sistema de referencia laboratorio (SL). Como no actúan fuerzas externas sobre el sistema se conserva el momento lineal y, por tanto, el centro de masas del sistema se moverá con velocidad constante dada por:  $\mathbf{V} = \frac{M_1\mathbf{v}_1 + M_2\mathbf{v}_2}{M_1 + M_2}$ . Designaremos por  $\mathbf{v}_{c1}$  y  $\mathbf{v}_{c2}$  a las velocidades de las partículas referidas al sistema de referencia centro de masas (SCM). Estas vienen dadas por:

$$[47] \quad \mathbf{v}_{c1} = \frac{M_2}{M_1 + M_2}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \quad , \quad \mathbf{v}_{c2} = -\frac{M_1}{M_1 + M_2}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$$

En la Fig. 11 representamos las velocidades de las partículas en el SL y en el SCM antes y después de la colisión para el caso más interesante de que la segunda partícula carezca de velocidad antes de la colisión.

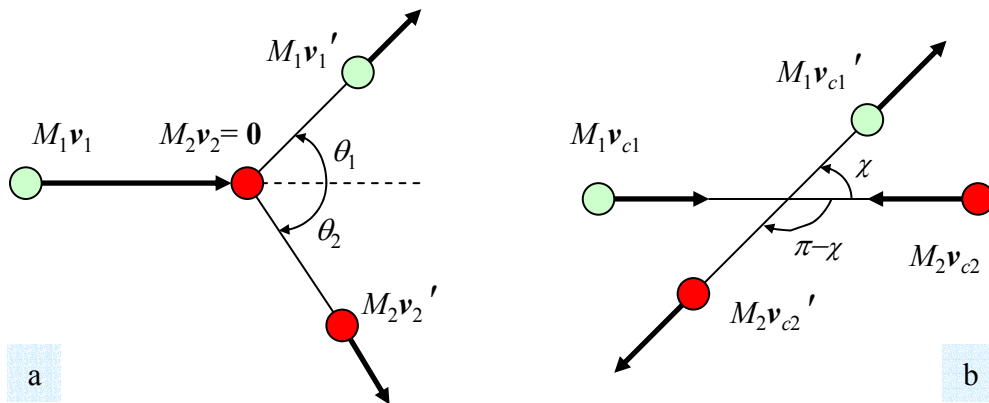


Fig. 11. Representación de una colisión en el sistema en el sistema laboratorio a) y en el sistema centro de masas b) en el caso de que la segunda partícula carezca de velocidad.

Al tratarse de un choque elástico se conserva la energía cinética, de ahí que los módulos de las velocidades antes y después del choque en el SCM sean iguales. Las velocidades después de la colisión tienen las siguientes expresiones en el mencionado sistema:

$$[48] \quad \mathbf{v}_{c1}' = \frac{M_2}{M_1 + M_2} |(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)| \mathbf{n} \quad , \quad \mathbf{v}_{c2}' = -\frac{M_1}{M_1 + M_2} |(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)| \mathbf{n}$$

donde  $\mathbf{n}$  es un vector unitario en la dirección con que  $M_1$  emerge de la colisión.

Para pasar al sistema laboratorio tenemos que sumar la velocidad del CM,  $\mathbf{V}$ , a las expresiones anteriores:

$$[49] \quad \mathbf{v}_1' = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \mathbf{v} \mathbf{n} + \frac{M_1 \mathbf{v}_1 + M_2 \mathbf{v}_2}{M_1 + M_2} \quad , \quad \mathbf{v}_2' = -\frac{M_1}{M_1 + M_2} \mathbf{v} \mathbf{n} + \frac{M_1 \mathbf{v}_1 + M_2 \mathbf{v}_2}{M_1 + M_2}$$

siendo  $v = |(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)|$ .

Por tanto, los momentos de ambas partículas después de la colisión son:

$$[50] \quad \mathbf{p}_1' = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \mathbf{v} \mathbf{n} + \frac{M_1 (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)}{M_1 + M_2} \quad , \quad \mathbf{p}_2' = -\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \mathbf{v} \mathbf{n} + \frac{M_2 (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)}{M_1 + M_2}$$

En la Fig. 12 hemos representado vectorialmente estos momentos para el caso en el que la partícula de masa  $M_2$  esté inicialmente inmóvil,  $\mathbf{p}_2 = \mathbf{0}$ . En esta figura se tiene que  $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ ,

$$|AO| = \frac{M_1 p_1}{M_1 + M_2} \quad \text{y} \quad |OB| = \frac{M_2 p_1}{M_1 + M_2} \quad .$$

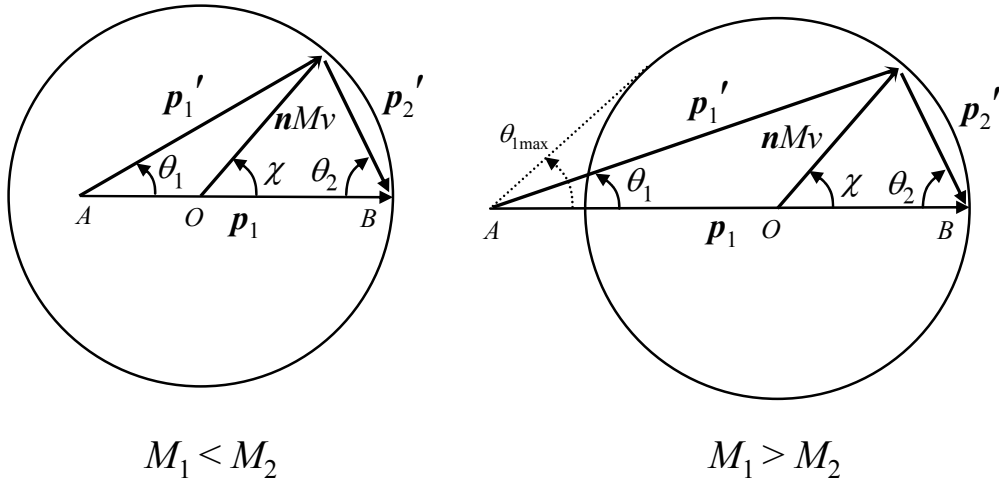


Fig. 12. Representación vectorial de los momentos de las dos partículas después de la colisión para los casos  $M_1 < M_2$  y  $M_1 > M_2$ .

A partir de dicha figura y haciendo uso de consideraciones geométricas sencillas, tenemos las siguientes relaciones entre los ángulos de dispersión medidos en el SL,  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , y el ángulo de dispersión medido en el SCM,  $\chi$ <sup>143</sup>:

$$[51] \quad \text{tg } \theta_1 = \frac{\text{sen } \chi}{\cos \chi + M_1 / M_2}$$

$$[52] \quad \theta_2 = \frac{(\pi - \chi)}{2}$$

Además se verifica:

$$[53] \quad \text{sen } \theta_{1\text{max}} = M_2 / M_1$$

donde  $\theta_{1\text{max}}$  es el ángulo máximo de dispersión de la partícula incidente.

Las expresiones de los módulos de las velocidades de las partículas en el SL en función del ángulo de dispersión  $\chi$  son:

$$[54] \quad v_1' = \frac{\sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1M_2 \cos \chi}}{M_1 + M_2} v_1$$

para la partícula de masa  $M_1$ , y

$$[55] \quad v_2' = \frac{2M_1v_1}{M_1 + M_2} \text{sen } \frac{\chi}{2}$$

para la partícula de masa  $M_2$ . La energía transferida en la colisión viene dada por la siguiente expresión:

$$[56] \quad T = \frac{1}{2} M_2 v_2'^2 = \gamma E \text{sen}^2 \frac{\chi}{2} \quad , , \quad \gamma = \frac{4\mu}{(1 + \mu)^2}$$

donde  $E$  es la energía cinética de la partícula de masa  $M_1$  en el SL antes de la colisión y  $\mu = M_2 / M_1$ . La energía remanente de la partícula  $M_1$  puede calcularse por la diferencia entre la energía antes de la colisión  $E$  y la energía transferida  $T$  a la partícula  $M_2$ , es decir:  $E_1 = E - T$ .

### 4.1.3. Dinámica de una Colisión Elástica

La colisión binaria de dos partículas bajo un modelo de colisión elástica queda perfectamente determinada siempre que se conozca la función potencial  $V(r)$  que describe la interacción. Conocido esta función podemos calcular el ángulo de dispersión en el SCM. Éste viene dado por<sup>143</sup>:

$$[57] \quad \chi = \pi - 2p \int_R^{\infty} \frac{dr}{r^2 g(r)} \quad , \quad g(r) = \left( 1 - \frac{V(r)}{E_r} - \frac{p^2}{r^2} \right)^{1/2}$$

donde  $E_r$  es la energía cinética en el SCM:

$$[58] \quad E_r = \left( \frac{M_2}{M_1 + M_2} \right) E = \left( \frac{\mu}{1 + \mu} \right) E \quad ,$$

$p$  es el parámetro de impacto que se define como la distancia de máximo acercamiento entre las dos partículas en ausencia de interacción,  $r$  es la distancia de separación entre las dos partículas ( $r = r_1 + r_2$ ), y  $R$  la distancia de mínima separación de ambas partículas existiendo interacción. Su valor se obtiene de la ecuación  $g(R)=0$ , por tanto, es tal que anula el denominador de la integral del ángulo de dispersión. En la Fig. 13 representamos con más detalle el proceso de colisión que sufren las dos partículas en el SCM, junto con algunos de los parámetros característicos antes mencionados. Los ángulos de dispersión en el sistema laboratorio,  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , pueden obtenerse a partir de las ecuaciones [51] y [52], conocido el ángulo  $\chi$ . Las velocidades  $v_1'$  y  $v_2'$  después de la colisión se calculan a partir de las expresiones [54] y [55].

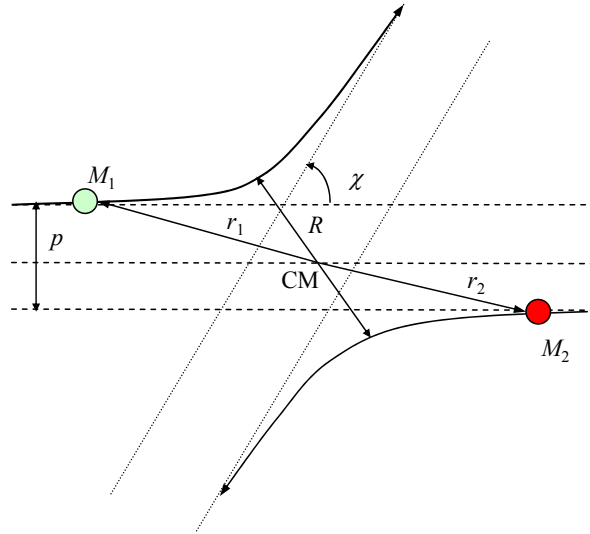


Fig. 13. Proceso de colisión de dos partículas  $M_1$  y  $M_2$  visto desde el sistema de referencia centro de masas (SCM).

El sistema de referencia laboratorio (SL) lo situamos de manera que el plano de la colisión sea el plano  $xy$ . El proyectil se acerca al blanco en la dirección del eje  $x$ , y la posición inicial del átomo blanco es el origen del sistema de coordenadas (véase Fig. 14). La aproximación más usual es considerar que las trayectorias asintóticas arrancan de la posición  $x = 0$ , tanto para el átomo proyectil como para el átomo blanco. Un grado de aproximación adicional consiste en obtener el punto exacto de arranque de

las asíntotas, esto es, el valor  $x_{1p}$  para el proyectil y el valor  $x_2'$  para el átomo blanco. Estos valores vienen dados por las expresiones<sup>144</sup>:

$$[59] \quad \begin{aligned} x_{1p} &= -\frac{1}{1+\mu} \left( p(\mu-1) \tan \frac{\chi}{2} + 2\tau \right) \\ x_2' &= \frac{2}{1+\mu} \left( p \tan \frac{\chi}{2} - \tau \right) \end{aligned}$$

siendo  $\tau$  la llamada integral de tiempo que se obtiene de la ecuación:

$$[60] \quad \tau = \sqrt{R^2 - p^2} - \int_R^\infty ([g(r)]^{-1} - [g_0(r)]^{-1}) dr \quad , \quad g_0(r) = \sqrt{1 - \frac{p^2}{r^2}}$$

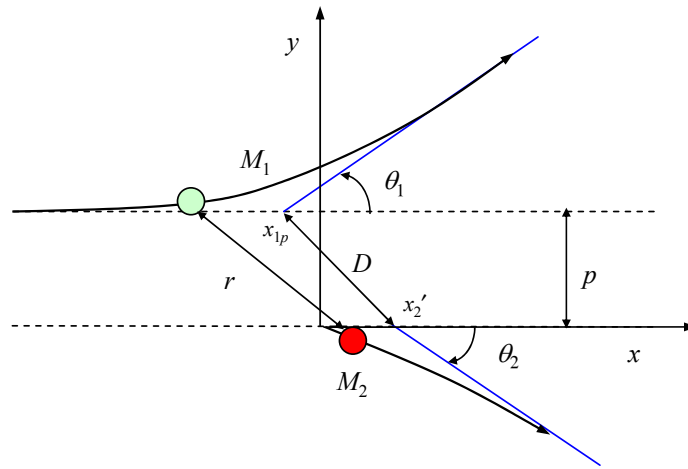


Fig. 14. Representación de una colisión binaria en el sistema laboratorio (SL). Junto con la trayectoria real de las partículas representamos la trayectoria asíntótica.

La validez de la aproximación de trayectorias asíntóticas viene impuesta por la ausencia de colisiones múltiples que obligaría a las partículas a alejarse de sus asíntotas, ya que el proyectil colisionaría con otra partícula antes de alcanzar su trayectoria asíntótica. Estos procesos se pueden llegar a producir en regímenes de baja energía y/o en sistemas de alta densidad de partículas. En estos casos deja de ser válida la aproximación de colisión binaria. Una forma de constatar la validez de la BCA consiste en comparar la distancia entre los puntos de arranque de las dos asíntotas,  $D$  (Fig. 14), con la separación media de las partículas del sistema. Si la distancia  $D$  es bastante menor, las trayectorias de las partículas tienden a sus asíntotas antes de que se produzca una nueva colisión. Si son comparables, esto ya no es cierto, pues se producirían en el sistema colisiones múltiples que alterarían notablemente la trayectoria, dejando de ser válida la aproximación de colisión binaria.

#### 4.1.4. Algoritmos de Simulación BCA

Dos son los modelos fundamentales que han servido para implementar la BCA, los que trabajan con un número fijo de átomos cuya posición es asignada inicialmente (“binary crystal” BC), y los modelos Monte Carlo (MC) que no conocen dichas posiciones y que establecen parámetros aleatorios para simular las colisiones. Dentro del primer tipo, podemos citar el programa MARLOWE desarrollado por Robinson y Torrens<sup>145</sup>; y dentro del segundo, encontramos el código TRIM, desarrollado por Biersack y Haggmark<sup>146</sup>, y nuestro código MC-TOPS. También existe una versión BC de TRIM llamada Cristal-TRIM<sup>147</sup>. Para simular efectos que dependen de la dosis de bombardeo a partir del código TRIM se elaboró el código dinámico TRIDYN<sup>148</sup>. En nuestro caso, y con el mismo fin, hemos desarrollado los códigos MC-TOPS dinámico y TOPSTUI.

#### 4.2. Dinámica Molecular (MD)

La dinámica molecular simula la evolución temporal de un sistema de partículas integrando las ecuaciones de movimiento del sistema. De esta manera podemos analizar procesos complejos de sólidos como el bombardeo iónico, la relajación estructural en presencia de defectos, la reconstrucción superficial o la dispersión de fonones. Aunque es una técnica desarrollada en los años sesenta<sup>19</sup>, no ha sido hasta los años ochenta, con el avance tecnológico en los computadores, cuando se ha utilizado generalizadamente. En metales, el eje central de todas las simulaciones de dinámica molecular ha sido el análisis de los procesos de dañado. Así, en los trabajos de Zinkle et al.<sup>149</sup>, Bacon et al.<sup>150</sup> o Díaz de la Rubia et al.<sup>46</sup> se describe la naturaleza y evolución de las cascadas. Las simulaciones de MD pueden llegar a tener en cuenta periodos de tiempo del orden de nanosegundos. La aglomeración de defectos puntuales para formar defectos extensos o fenómenos como la difusión realizada por radiación puede llevar segundos u horas. Por tanto, para estudiar estos efectos deben usarse otras herramientas de simulación. La importancia de este método reside en que no es necesaria hacer la aproximación de colisión binaria para describir la interacción de las partículas del sólido, sino que es posible incluir la influencia de muchos cuerpos y, por tanto, fenómenos de tipo colectivo que suelen jugar un papel importante en el movimiento atómico de baja energía.

### 4.2.1. Fundamentos Teóricos

La dinámica molecular encuentra sus fundamentos en la mecánica clásica, y se basa en el cálculo de la trayectoria de las  $n$  partículas del sistema por integración numérica de las  $3n$  ecuaciones de Newton. La interacción entre las partículas viene dada por un potencial empírico. La fuerza sobre una partícula  $i$  es una función de las coordenadas de todas las partículas y se obtiene a partir del gradiente de la energía potencial del sistema de partículas:

$$[61] \quad \mathbf{F}_i = -\nabla_i E_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n)$$

La integración numérica de las ecuaciones de movimiento:

$$[62] \quad \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}$$

nos permite calcular la velocidad  $\mathbf{v}_i$  de la partículas en un instante  $\Delta t$  posterior. A partir de esta velocidad se obtiene su nueva posición  $\mathbf{r}_i$ . De esta manera la trayectoria de cada una de ellas se construye como una secuencia de pequeños desplazamientos atómicos asociados a pequeños incrementos temporales  $\Delta t$ . El paso de tiempo se elige para minimizar los errores y maximizar la eficiencia de computación. Usualmente es del orden de femtosegundos.

En los primeros trabajos, los potenciales usados en MD eran potenciales puramente repulsivos<sup>22</sup> del tipo Born-Mayer, y más tarde del tipo Lennard-Jones. Todos ellos daban una información interesante acerca de la evolución de la cascada de colisiones. Más recientemente se han desarrollado potenciales empíricos más sofisticados como son el EAM<sup>112</sup> o el potencial de Ackland<sup>127</sup>. Estos potenciales se han utilizado con éxito para simular cascadas en metales y en aleaciones<sup>46</sup>. Para sólidos covalentes, se han elaborado también potenciales más complejos como el de Stillinger-Weber<sup>85</sup> o el de Tersoff<sup>51</sup>.

### 4.2.2. Unidades Reducidas

Una práctica habitual utilizada en los códigos basados en MD es resolver el sistema de ecuaciones eliminando la dependencia de la masa de las ecuaciones. Para ello se deben definir unas unidades llamadas *reducidas*. Estas unidades constan de los siguientes componentes: la unidad de energía es el  $eV$ , la de masa es el  $uma$ , la de longitud el  $\text{\AA}$  y la unidad de tiempo es el  $\tau$  ( $\tau$ ), siendo:

$$[63] \quad \tau = \sqrt{M} \sqrt{\frac{(1.6604 \cdot 10^{-27})(10^{-10})^2}{1.6021 \cdot 10^{-19}}} \left( \frac{kg \cdot m^2}{J} \right)^{1/2} = \sqrt{1.0364 \cdot 10^{-28} M} s = \sqrt{C} \sqrt{M} s$$



Esta unidad se define como el tiempo que invierte una partícula de masa  $M$  en recorrer la distancia de  $1 \text{ \AA}$  cuando su energía cinética es de  $(1/2) eV$  en ausencia de fuerzas. La equivalencia en segundos de esta unidad para algunas especies atómicas se da en la Tabla 8.

Elemento	$M [\text{uma}]$	$\tau [s]$
C	12.011	3.528 e-14
Si	28.086	5.395 e-14
Cu	63.546	8.115 e-14
Ni	58.6934	7.80 e-14
Au	196.966	14.29 e-14

Tabla 8. Equivalencia de la unidad de tiempo,  $\tau$ , para diferentes especies atómicas en dinámica molecular.

A continuación veremos como se relacionan las magnitudes físicas en el sistema internacional y en el sistema reducido en el caso de que en nuestro sistema existan átomos de diferentes especies. Las magnitudes en unidades reducidas las distinguiremos con el superíndice  $r$ , mientras que las magnitudes en el sistema internacional carecerán de ese indicativo. La unidad de tiempo  $\tau$  la obtenemos a partir de la especie atómica de masa  $M$ . Las relaciones entre las velocidades  $\mathbf{v}$  y aceleraciones  $\mathbf{a}$  en ambos sistemas de unidades para un átomo de la especie  $i$  de masa  $M_i$  vienen dadas por las expresiones:

$$[64] \quad \mathbf{v}^{(r)} [\text{\AA} / \tau] = \sqrt{C} \mathbf{v} [\text{\AA} / s] \sqrt{M_i [\text{uma}]}; \quad \mathbf{a}^{(r)} [\text{\AA} / \tau^2] = C \mathbf{a} [\text{\AA} / s^2] M_i [\text{uma}]$$

Los incrementos de tiempo  $dt$  se relacionan por la ecuación:

$$[65] \quad dt^{(r)} [\tau] = \frac{dt [s]}{\sqrt{C} \sqrt{M}}$$

Con estas equivalencias se puede comprobar que se verifican las siguientes expresiones:

$$[66] \quad d\mathbf{r} [\text{\AA}] = \mathbf{v} [\text{\AA} / s] dt [s] = \mathbf{v}^{(r)} [\text{\AA} / \tau] dt^{(r)} [\tau] \sqrt{\frac{M}{M_i}}$$

$$[67] \quad d\mathbf{v} [\text{\AA} / s] = \mathbf{a} [\text{\AA} / s^2] dt [s]; \quad d\mathbf{v}^{(r)} [\text{\AA} / \tau] = \mathbf{a}^{(r)} [\text{\AA} / \tau^2] dt^{(r)} [\tau] \sqrt{\frac{M}{M_i}}$$

$$[68] \quad \mathbf{a}^{(r)}[\text{\AA} / \tau^2] = C M_i[uma] \mathbf{a}[\text{\AA} / s^2] = \mathbf{F}[eV / \text{\AA}]$$

$$[69] \quad (1/2)v^{(r)}[\text{\AA} / \tau]^2 = C(1/2)M_i[uma] v[\text{\AA} / s]^2 = E_c[eV]$$

donde  $\mathbf{F}$  es la fuerza y  $E_c$  la energía cinética.

Un código de MD utiliza este conjunto de ecuaciones para obtener las trayectorias de las partículas, conocida la fuerza. Las ecuaciones [68] y [69] resumen las ventajas de usar este sistema de unidades, ya que, independientemente del tipo de átomo, la fuerza es directamente la aceleración de la partícula y la velocidad al cuadrado partida por 2 la energía cinética.

### 4.2.3. Algoritmos de Integración

Los algoritmos numéricos utilizados en la integración de las ecuaciones dinámicas deben cumplir una serie de requisitos, entre los cuales podemos destacar: ser rápidos, dado que van a ser utilizados iterativamente; proporcionar estabilidad al sistema con incrementos temporales  $\Delta t$  relativamente grandes; dar lugar a una buena conservación energética; y ser fáciles de programar.

En general, el tiempo de cálculo requerido para la determinación de la fuerza resultante sobre cada partícula del sistema es muy superior al tiempo empleado por cualquiera de los algoritmos de integración para determinar las velocidades y las posiciones. Por tanto, la rapidez de cálculo es un factor poco determinante a la hora de su elección. Por el contrario, los algoritmos que proporcionen una buena conservación energética con incrementos temporales relativamente grandes son muy útiles, pues permiten estudiar procesos físicos muy lentos con un número relativamente pequeño de integraciones.

Los algoritmos más comúnmente usados para integrar las ecuaciones de movimiento en simulaciones de MD son el de Verlet<sup>152</sup> y los métodos predictores-correctores. Una descripción de estos algoritmos se puede encontrar en distintos libros<sup>153-155</sup> y referencias<sup>156-158</sup>. Exponemos a continuación el algoritmo que hemos utilizado en nuestro código junto con otros algoritmos bastante habituales con objeto de compararlos.

#### 4.2.3.1. Algoritmo de Diferencias Centrales

Históricamente, el algoritmo de diferencias centrales es uno de los primeros algoritmos utilizados<sup>159</sup>. Calcula la posición de un átomo  $i$  en el instante  $t+\Delta t$  mediante su posición  $\mathbf{r}_i$  en el instante  $t$  y su velocidad  $\mathbf{v}_i$  en el instante  $t+\Delta t/2$  a partir de las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t + \Delta t / 2) &= \mathbf{v}_i(t - \Delta t / 2) + \mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t))\Delta t \\ \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \Delta t / 2)\Delta t \end{aligned} \quad [70]$$

siendo  $\mathbf{a}_i$  la fuerza por unidad de masa que actúa sobre el átomo  $i$  en el instante  $t$ . Este algoritmo tiene el inconveniente de que no determina las posiciones y las velocidades de todas las partículas en un mismo instante de tiempo  $t$ . Este hecho impide obtener aquellas magnitudes que dependen de las posiciones y de las velocidades a la vez, como la energía interna del sistema. Para solucionar este problema se utiliza la siguiente expresión para calcular la velocidad en un instante temporal  $t$  de posición conocida:

$$\mathbf{v}_i(t) = \mathbf{v}_i(t \mp \Delta t / 2) \pm \frac{\Delta t}{2} \mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t)) \quad [71]$$

El algoritmo se inicia igualando las velocidades en  $t=0$  y en  $t=\Delta t/2$  obteniéndose un menor grado de aproximación en la primera integración.

#### 4.2.3.2. Algoritmo de Fuerza Promedio

El algoritmo anterior fue modificado por Harrison et al.<sup>160</sup> para evitar el problema de la primera integración. Si realizamos un desarrollo en serie de Taylor de segundo orden en las posiciones y de primer orden en las velocidades tenemos:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \langle \mathbf{a}_i \rangle \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \langle \mathbf{a}_i \rangle \end{aligned} \quad [72]$$

donde  $\langle \mathbf{a}_i \rangle$  es la fuerza promedio por unidad de masa sobre la partícula  $i$ :

$$\langle \mathbf{a}_i \rangle = \frac{1}{2} \left( \mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i^p(t + \Delta t)) + \mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t)) \right) \quad [73]$$

siendo  $\mathbf{r}_i^p$  la predicción de la posición del átomo  $i$  calculada mediante la velocidad y la fuerza sobre dicho átomo en el instante  $t$ , esto es:

$$[74] \quad \mathbf{r}_i^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t))(\Delta t)^2$$

En síntesis, este algoritmo predice unas posiciones en  $t + \Delta t$  para los átomos a partir de las magnitudes calculadas en el instante  $t$ , y utiliza el valor de la fuerza en las posiciones predichas en  $t + \Delta t$  para obtener unas nuevas posiciones en el instante  $t + \Delta t$ , posiciones que podríamos llamar corregidas. El algoritmo de fuerza promedio proporciona un buen grado de aproximación en velocidades y en posiciones. Además, permite calcular las posiciones y las velocidades de las partículas en el instante  $t + \Delta t$  sin conocer éstas en el instante  $t - \Delta t$  evitando los problemas de arranque. Éste es el algoritmo que utiliza nuestro código al iniciarse la simulación. Sobre la idea original de la predicción de Harrison et al.<sup>160</sup> se han desarrollado los algoritmos de predicción-corrección.

#### 4.2.3.3. Algoritmos de Predicción-Corrección

Un algoritmo clásico de predicción-corrección es el que presentamos a continuación<sup>156</sup>. Dadas las posiciones, velocidades y aceleraciones en el tiempo  $t$ , calculamos las mismas magnitudes en el tiempo  $t + \Delta t$ . Si la trayectoria clásica es un continuo, se puede utilizar un desarrollo de Taylor a estos efectos. Truncando la expansión en la tercera derivada (esquema predictor-corrector de cuarto orden) obtenemos:

$$[75] \quad \begin{aligned} \mathbf{r}_i^p(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \mathbf{a}_i(t) + \frac{1}{6}(\Delta t)^3 \mathbf{b}_i(t) \\ \mathbf{v}_i^p(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \mathbf{a}_i(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \mathbf{b}_i(t) \\ \mathbf{a}_i^p(t + \Delta t) &= \mathbf{a}_i(t) + \Delta t \mathbf{b}_i(t) \\ \mathbf{b}_i^p(t + \Delta t) &= \mathbf{b}_i(t) \end{aligned}$$

De esta manera calculamos los valores predichos. Las ecuaciones de movimiento se incluyen en el paso de la corrección. Usando los valores predichos para las posiciones se obtienen las fuerzas en el instante  $t + \Delta t$ , y por tanto, tenemos las aceleraciones corregidas  $\mathbf{a}_i^c(t + \Delta t)$ . El error en el paso de predicción es:

$$[76] \quad \Delta \mathbf{a}_i(t + \Delta t) = \mathbf{a}_i^c(t + \Delta t) - \mathbf{a}_i^p(t + \Delta t)$$

Este error se incluye en los valores predichos para obtener las velocidades y posiciones corregidas:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_i^c(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i^p(t + \Delta t) + c_0 \Delta \mathbf{a}_i(t + \Delta t) \\
\mathbf{v}_i^c(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i^p(t + \Delta t) + c_1 \Delta \mathbf{a}_i(t + \Delta t) \\
\mathbf{a}_i^c(t + \Delta t) &= \mathbf{a}_i^p(t + \Delta t) + c_2 \Delta \mathbf{a}_i(t + \Delta t) \\
\mathbf{b}_i^c(t + \Delta t) &= \mathbf{b}_i^p(t + \Delta t) + c_3 \Delta \mathbf{a}_i(t + \Delta t)
\end{aligned}$$

[77]

La mejor elección para los coeficientes  $c_i$  encaminada a obtener una óptima estabilidad y exactitud se muestra en la Tabla 9. En la misma aparecen los coeficientes para diferentes truncamientos de los desarrollos de Taylor, esto es, para diferentes órdenes del algoritmo predictor-corrector.

Orden	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$
3	0	1	1			
4	1/6	5/6	1	1/3		
5	19/20	3/4	1	1/2	1/12	
6	3/20	251/360	1	11/18	1/6	1/60

Tabla 9. Coeficientes para algoritmos predictores-correctores de diferentes órdenes.

#### 4.2.3.4. Algoritmo de Smith y Harrison Jr.

En este algoritmo<sup>161</sup> se hace un desarrollo en serie de Taylor de tercer orden en las posiciones de las partículas:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t))(\Delta t)^2 + \frac{1}{6}\mathbf{a}'_i(\mathbf{r}_i(t))(\Delta t)^3 + \mathcal{O}((\Delta t)^4)$$

[78]

donde la derivada de la fuerza se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\mathbf{a}'_i(\mathbf{r}_i(t)) = \frac{\mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t)) - \mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t - \Delta t'))}{\Delta t'}$$

[79]

siendo  $\Delta t'$  el incremento del paso de integración anterior. Sustituyendo esta expresión en la ecuación [78], obtenemos la predicción en las posiciones de las partículas, esto es:

$$\mathbf{r}_i^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \left[ (3 + R)\mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t)) - R\mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t - \Delta t')) \right] \frac{\Delta t^2}{6}$$

[80]

donde  $R = \Delta t / \Delta t'$  es el cociente entre los incrementos temporales utilizados en el paso anterior  $\Delta t'$  y en el paso actual  $\Delta t$ . Para obtener las velocidades, realizamos un desarrollo en serie de Taylor de tercer orden en el incremento de tiempo  $\Delta t$ :

$$[81] \quad \mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t))\Delta t + \mathbf{a}_i'(\mathbf{r}_i(t))\frac{(\Delta t)^2}{2} + \mathbf{a}_i''(\mathbf{r}_i(t))\frac{(\Delta t)^3}{6} + \mathcal{O}((\Delta t)^4)$$

donde  $\mathbf{a}_i'$  y  $\mathbf{a}_i''$  corresponden a las derivadas primera y segunda de la fuerza por unidad de masa aplicada sobre la partícula  $i$ . Su cálculo se hace utilizando las fuerzas en los instantes temporales  $t - \Delta t'$ ,  $t$ ,  $t + \Delta t$ . Éstas se obtienen mediante las expresiones:

$$[82] \quad \mathbf{a}_i'(\mathbf{r}_i(t)) = \frac{\mathbf{a}_i^p(\mathbf{r}_i(t + \Delta t)) - R^2 \mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t - \Delta t')) + (R^2 - 1)\mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t))}{\Delta t(1 + R)}$$

$$[83] \quad \mathbf{a}_i''(\mathbf{r}_i(t)) = 2R \frac{\mathbf{a}_i^p(\mathbf{r}_i(t + \Delta t)) + R \mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t - \Delta t')) - (R + 1)\mathbf{a}_i(\mathbf{r}_i(t))}{(\Delta t)^2(1 + R)}$$

que sustituidas en la ecuación [81] permiten obtener la predicción de la velocidad en el instante temporal  $t + \Delta t$ :

$$[84] \quad \mathbf{v}_i^p(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \left[ \frac{(3 + 2R)}{1 + R} \mathbf{a}_i^p(\mathbf{r}_i(t + \Delta t)) + (3 + R) \mathbf{a}_i^p(\mathbf{r}_i(t)) - \frac{R^2}{1 + R} \mathbf{a}_i^p(\mathbf{r}_i(t - \Delta t')) \right] \frac{\Delta t}{6}$$

Para implementar este algoritmo en un código de simulación necesitamos almacenar las fuerzas calculadas en los instantes  $t - \Delta t'$ ,  $t$  y  $t + \Delta t$ . En el algoritmo expuesto no se realiza corrección ni de las posiciones ni de las velocidades. Aunque es posible hacerlo, su excesivo consumo de memoria y de tiempo de cálculo lo hace poco operativo en comparación con la precisión ganada.

Como ventajas de este algoritmo frente a otros podemos indicar las siguientes:

1º) Determina las posiciones y las velocidades en el mismo instante de tiempo permitiendo el cálculo de magnitudes que dependen simultáneamente de ambas, como la energía interna del sistema.

2º) Su alto grado de precisión en posiciones y velocidades (tercer orden) nos asegura una excelente estabilidad en el sistema y una buena conservación energética.

3º) Permite trabajar con incrementos temporales variables, con lo cual el  $\Delta t$  lo determinaremos en función del proceso físico. Este hecho nos permite, por ejemplo, describir la colisión energética entre dos partículas reduciendo los incrementos de tiempo para proporcionar una buena estabilidad al sistema,

ya que, en este tipo de procesos se produce una fuerte variación de la fuerza en un corto intervalo temporal. No olvidemos que a lo largo del incremento de tiempo  $\Delta t$ , estamos suponiendo que la fuerza aplicada sobre la partícula es constante.

El inconveniente principal que presenta es que no es posible utilizarlo en la primera integración de las ecuaciones de movimiento. En nuestro código se halla implementado el algoritmo de fuerza promedio en el arranque, la simulación se continúa utilizando este algoritmo, que es de mayor precisión.

#### 4.2.4. Intervalos Temporales

La elección de los incrementos temporales lleva asociado el compromiso entre la exactitud del resultado y el tiempo de cálculo requerido para una simulación. Los principales problemas asociados a la finitud de los incrementos temporales son la conservación de la energía y la inversión temporal de las soluciones de las ecuaciones clásicas. El incremento temporal determina el espacio que puede recorrer una partícula sin que la fuerza que actúa sobre ella cambie apreciablemente.

Incrementos temporales grandes reducen el número de integraciones, pero pueden dar lugar a importantes errores que, en el peor de los casos, conduzcan a la inestabilidad del sistema. Incrementos temporales pequeños garantizan la estabilidad y la conservación energética, pero pueden conducir a un código inoperante al no poder extraer información del sistema, debido al enorme tiempo de cálculo requerido. En procesos de bombardeo suele ser conveniente usar un paso de tiempo variable, de forma que al resolver un proceso colisional entre partículas energéticas se reduzca el intervalo temporal.

En nuestro caso utilizamos un intervalo de tiempo variable para energías cinéticas del sistema,  $E_c$ , mayores que un cierto valor (del orden de  $50 \text{ eV}$ ). El algoritmo que hemos diseñado para estimar el paso de tiempo permite obtener una curva suave de energía cinética del sistema en función del tiempo. Nuestro algoritmo divide por dos el incremento temporal en el paso de integración siguiente, si el incremento relativo de la energía cinética (en valor absoluto) en el paso actual supera un cierto valor (generalmente 0.002). El algoritmo multiplica por dos el incremento temporal en el paso siguiente, siempre que el incremento relativo haya satisfecho la condición anterior durante 3 pasos de tiempo consecutivos. El paso de tiempo tampoco puede aumentar indefinidamente, su límite superior lo hemos fijado en un valor de  $0.01 \tau$ . Recordemos que por el teorema de la energía cinética, el incremento de ésta es igual al trabajo realizado por las fuerzas,  $W$ , de esta manera el incremento relativo de energía cinética

es igual al cociente  $W/E_c$ . En sistemas conservativos el trabajo será también igual al incremento de la energía potencial del sistema cambiado de signo. Cuando la energía cinética del sistema es inferior al valor marcado de  $50 \text{ eV}$ , como en los procesos de relajación sin temperatura, se utiliza un paso de tiempo fijo de  $0.01 \tau$ , ya que, el algoritmo anterior disminuiría en exceso el paso de tiempo debido a que trabajo y energía cinética total son del mismo orden.

Para elegir el paso inicial se utiliza la condición de velocidad máxima, esto es, el incremento temporal se elige de tal manera que la partícula más veloz del sistema no debe recorrer una distancia superior al 5% de la distancia media de separación entre las partículas, es decir:

$$[85] \quad \Delta t = \frac{0.05 \, d}{v_{\max}}$$

donde  $v_{\max}$  es el módulo de la velocidad de la partícula más veloz, y  $d$  la distancia media de separación entre las partículas (generalmente, se aproxima al menor de los parámetros de red  $a$ ,  $b$  o  $c$ ). Este criterio no se podría utilizar de forma continuada en el caso de una colisión entre dos partículas, puesto que estimaría valores cada vez más altos del incremento temporal conforme las partículas se acercan entre sí, debido a que las velocidades de las partículas se hacen cada vez más pequeñas.

El programa escoge también el primer paso de tiempo teniendo en cuenta la fuerza por unidad de masa máxima,  $a_{\max}$ , que actúa sobre alguna partícula del sistema. Si esta fuerza supera un determinado valor, el incremento temporal se calcula como la inversa de esta fuerza mediante la expresión:

$$[86] \quad \Delta t = 0.01 \left( \frac{a_a - a_b}{a_{\max} - a_b} \right) \tau \quad , , \quad a_{\max} > a_a$$

donde  $a_a$  es el valor de la fuerza por unidad de masa umbral a partir del cual el algoritmo corrector actúa, y  $a_a$  y  $a_b$  dependen del grado de aproximación que busquemos y también del potencial utilizado. Esta corrección evita elegir pasos de tiempo excesivamente grandes en situaciones iniciales de gran proximidad entre partículas.

#### 4.2.5. Cálculo de la Fuerza y de la Presión

La fuerza sobre la partícula  $i$  viene dada por la expresión general:

$$[87] \quad \mathbf{F}_i = -\frac{\partial E_p}{\partial x_i} \mathbf{i} - \frac{\partial E_p}{\partial y_i} \mathbf{j} - \frac{\partial E_p}{\partial z_i} \mathbf{k}$$



donde  $E_p$  es la energía potencial total del sistema. Un procedimiento estándar para el cálculo de la fuerza consiste en derivar numéricamente la energía potencial. Sin embargo, este método es bastante costoso temporalmente, y está sujeto a bastantes inestabilidades numéricas, en especial cuando las distancias entre átomos se hacen pequeñas y los potenciales se hacen fuertemente repulsivos. Éste era el procedimiento original de cálculo de la fuerza del código MD-TOPS<sup>162,163</sup>, y la razón por la cual el autor de esta tesis implementó, en este código, un algoritmo analítico para calcular la fuerza para distintos potenciales de sólidos metálicos<sup>87</sup>. Como ejemplo, en la Fig. 15 mostramos la componente  $y$  de la fuerza que aparece sobre un átomo de Ag situado en diferentes posiciones de un cristal de Au. El átomo de Ag se halla inicialmente como una impureza sustitucional en una posición de red del cristal de Au (posición  $x = 0$ ). A continuación se desplazó este átomo, modificando su coordenada  $x$  y manteniendo constantes sus coordenadas  $y$  y  $z$ . Para estas posiciones se obtuvo la componente  $y$  de la fuerza por dos procedimientos: derivando numéricamente la energía potencial, y por medio de la derivada analítica. Indudablemente se trata de un experimento ficticio puesto que el átomo de Ag va a pasar sobre un átomo de Au cuando  $x = 4.078 \text{ \AA}$  y  $x = 8.156 \text{ \AA}$ , es decir, cuando  $x$  coincide con la constante de red y con el doble de la constante de red del Au. En la Fig. 15 representamos la componente  $y$  de la fuerza obtenida por estos dos métodos en función de la posición  $x$  del átomo de Ag. En la gráfica se observa como cuando el átomo de Ag se acerca en demasía (distancias inferiores a  $1 \text{ \AA}$ ) a un átomo de Au, la fuerza obtenida numéricamente a partir de la energía empieza a diferir notablemente de la fuerza calculada analíticamente.

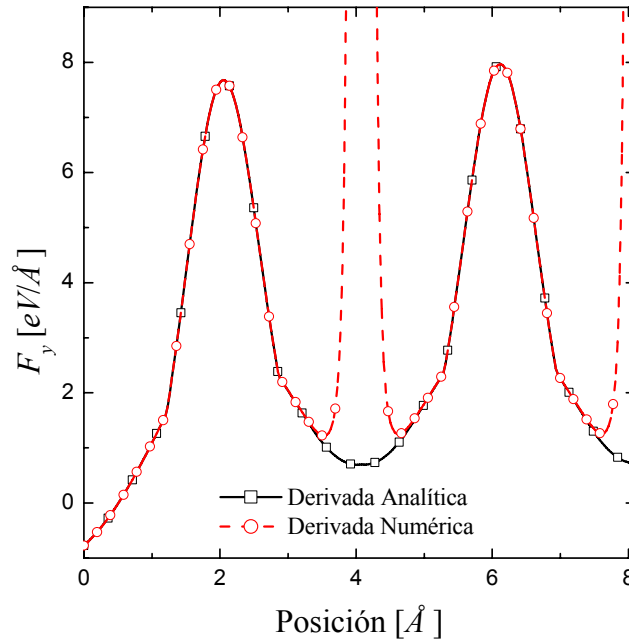


Fig. 15. Componente  $y$  de la fuerza sobre un átomo de Ag al desplazarlo en la dirección de  $x$  en el seno de un cristal de Au(001). Inicialmente el átomo se hallaba, como impureza sustitucional, en  $x=0$ .

El valor de la fuerza sobre el átomo  $i$  para el potencial del EAM viene dado por la expresión:

$$[88] \quad \mathbf{F}_i = - \sum_{j(\neq i)} \left( \frac{dF_i}{d\rho}(\rho_i) \frac{d\phi_j}{dr}(r_{ji}) + \frac{dF_j}{d\rho}(\rho_j) \frac{d\phi_i}{dr}(r_{ji}) + \frac{dV_{ji}}{dr}(r_{ji}) \right) \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{r_{ji}}$$

donde  $\mathbf{F}_i$  es la fuerza sobre el átomo  $i$ ,  $F_i$  es la función de embebimiento asociada a la especie atómica del átomo  $i$  dependiente de la densidad electrónica total  $\rho$ ,  $\phi_j$  la densidad electrónica asociada a la especie atómica del átomo  $j$ ,  $\mathbf{r}_i$  el vector de posición del átomo  $i$ ,  $V_{ji}$  la función repulsiva entre los átomos  $j$  e  $i$ , y  $r_{ji}$  la distancia entre las partículas  $j$  e  $i$ . Para el potencial de Ackland, la fuerza se obtiene por la ecuación:

$$[89] \quad \mathbf{F}_i = - \sum_{j(\neq i)} \left( \left( \frac{dF}{d\rho}(\rho_i) + \frac{dF}{d\rho}(\rho_j) \right) \frac{d\Phi_{ji}}{dr}(r_{ji}) + \frac{dV_{ji}}{dr}(r_{ji}) \right) \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{r_{ji}}$$

donde  $F$  es la función raíz cuadrada con signo negativo, y  $\Phi_{ji}$  la función empírica derivada de las integrales de intercambio.

También se implementó un algoritmo para calcular la presión en el sistema. La presión puede obtenerse por la expresión general<sup>117,164</sup>:

$$[90] \quad P = Nk_B T - \left\langle \frac{\partial E_p}{\partial V} \right\rangle$$

En esta ecuación,  $E_p$  es la energía potencial del sistema,  $V$  es el volumen,  $N$  es el número de átomos por unidad de volumen, y la derivada representa cambios en la energía debido a la expansión uniforme del sistema. El segundo término es un promedio calculado sobre un número  $n$  de partículas a temperatura constante. La presión es una magnitud interesante, ya que, se pueden extraer relaciones entre su valor y la posible relajación del sistema por dislocaciones.

En el modelo del EAM, en un cristal en el que las tres direcciones del espacio son equivalentes (isotropía en los cambios de volumen), la ecuación anterior conduce al siguiente valor para la presión:

$$[91] \quad P = Nk_B T - \frac{N}{3n} \left( \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left( \frac{dF_i}{d\rho}(\rho_i) \frac{d\phi_j}{dr}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \frac{dV_{ji}}{dr}(r_{ji}) \right) r_{ij} \right)$$

Para el potencial de Ackland, se obtiene:

$$[92] \quad P = Nk_B T - \frac{N}{3n} \left( \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left( \frac{dF}{d\rho}(\rho_i) \frac{d\Phi_{ji}}{dr}(r_{ji}) + \frac{1}{2} \frac{dV_{ji}}{dr}(r_{ji}) \right) r_{ij} \right)$$

#### 4.2.6. Algoritmos de Localización de Vecinos

La aproximación más importante que se hace en esta técnica de simulación, con objeto de disponer de códigos operativos, se halla relacionada con el número de partículas que se consideran en el cálculo de la fuerza sobre una partícula cualquiera. Como ya hemos visto el alcance de la fuerza, o del potencial del que deriva, no es infinito sino que se halla reducido a una distancia máxima de alejamiento respecto de la partícula. A esta distancia la llamaremos radio de corte  $r_c$ . Si se utiliza un radio de corte excesivamente pequeño, se produce una deriva en la energía total, por el contrario se obtiene una mayor rapidez en la simulación. De nuevo se plantea un compromiso entre exactitud y rapidez. Generalmente, como radio de corte se elige una distancia superior a la correspondiente a los terceros vecinos. Por tanto, el cálculo de la fuerza sobre una partícula se restringe a aquellas partículas que se hallan próximas a ésta, es decir, que son sus vecinas. De esta manera, se limita considerablemente el número de partículas que interaccionan entre sí, reduciendo considerablemente el tiempo de cálculo de las fuerzas. El problema que se plantea a continuación es el de la elaboración de algoritmos de localización de vecinos. El programa MD-TOPS<sup>162,163</sup>, en sus primeras versiones, utilizaba el *algoritmo de Verlet*<sup>164</sup> para el cálculo de la lista de vecinos. Este algoritmo calcula para cada átomo los vecinos que tiene dentro de una esfera de radio  $r_l$  ligeramente mayor que el radio de corte  $r_c$ . Estos vecinos se utilizan para obtener la fuerza. Recordemos que los átomos que se encuentran fuera de la esfera de radio  $r_c$  no contribuyen a ésta. De tiempo en tiempo la lista de vecinos se actualiza. El radio  $r_l$  se elige de manera que ningún átomo, durante el tiempo que no se actualiza la lista de vecinos, pueda pasar de estar fuera de la esfera de radio  $r_l$  a estar dentro de la esfera de radio  $r_c$ , hecho que produciría una discontinuidad en la energía y en la fuerza. Este algoritmo presenta como inconvenientes la gran cantidad de datos que hay que almacenar y, sobre todo, el gran coste temporal que suponen los chequeos para comprobar la vecindad de los átomos, chequeos que deben realizarse entre un átomo y, necesariamente, el resto de átomos del cristal.

El programa MD-TOPS en la versión desarrollada por el autor incorpora para el cálculo de la lista de vecinos el *algoritmo de celdas enlazadas* (“linked cell method”)<sup>164</sup>. Este algoritmo divide el cristal de simulación en pequeñas celdas, cada una de las cuales tiene una dimensión ligeramente más grande que el radio de corte del potencial interatómico. Con esta distribución, los posibles vecinos de un átomo se obtienen de aquellos que están en su misma celda o en las celdas que rodean a ésta, reduciendo considerablemente el tiempo de cálculo de la lista de vecinos. Esta lista se actualiza cuando algún átomo recorre una distancia superior al radio de corte y, por tanto, puede llegar a cruzar dos celdas. Para ilustrar este método hemos representado en la Fig. 16 un sistema de dos dimensiones. Para un átomo en la celda número 5 de la figura, buscaríamos sus vecinos en esa celda y en las que la rodean (celdas 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 y 9).

A			B		
1	2	3	10		
4	5	6			
7	8	9			18
19			28		
		27			36
C			D		

Fig. 16. Descomposición en celdas del cristal de simulación.

La evolución natural de nuestro código es hacia un programa de procesamiento en paralelo. En un código de este tipo, la simulación de un grupo de celdas enlazadas la realizaría un procesador de una máquina paralela. En el ejemplo de la Fig. 16 utilizaríamos cuatro procesadores A, B, C y D. El procesador A realizaría la simulación de las celdas que van de la 1 a la 9, el B de la 10 a la 18, y así sucesivamente. Los cálculos de las fuerzas y las energías se pueden hacer de manera independiente en cada procesador. Sin embargo, parte de la información necesita ser compartida entre los diferentes procesadores, especialmente, cuando se calcula la fuerza y la energía de los átomos situados en celdas que son frontera de celdas simuladas en diferentes procesadores. Para sistemas con un gran número de átomos ( $\sim 600000$ ), el tiempo de simulación decrece casi linealmente con el número de procesadores, siendo pequeño el tiempo dedicado al traspaso de la información. Para sistemas de menor número de átomos ( $\sim 60000$ ), la comunicación entre procesadores limita la eficiencia del código, de forma que no decrece el tiempo al aumentar el número de ellos. En sistemas de mucho menor número de átomos ( $\sim 8000$ ), puede llegar a aumentar el tiempo de simulación al aumentar el número de procesadores<sup>165</sup>.

#### 4.2.7. Colectividades Canónica y Microcanónica

Las simulaciones de computadora proporcionan una conexión entre los detalles microscópicos y las propiedades macroscópicas. Las posiciones y los momentos de todas las  $n$  partículas del sistema se representan por puntos en un espacio de  $6n$  dimensiones llamado espacio fásico. La colectividad en MD

está formada por el conjunto de dichos puntos. Cualquier propiedad del sistema se puede obtener como un promedio sobre esta colectividad en el espacio fásico. Con el fin de obtener una colectividad apropiada en MD, se deberían realizar muchas simulaciones<sup>166</sup>. El paso de un único sistema de MD a una colectividad se hace basándose en la *hipótesis cuasiérgódica*: promedios en la colectividad son equivalentes a promedios en el tiempo sobre un único sistema, siempre que el promedio se haga durante un gran periodo de tiempo, de manera que este promedio sea independiente del tiempo promediado<sup>6,167</sup>. Por tanto, para construir una colectividad estadística en MD, el sistema o espacio de muestra debe alcanzar un equilibrio, y entonces obtener los promedios apropiados. El equilibrio para MD se alcanza cuando el promedio y la variancia de una variable dinámica son independientes del tiempo.

El estado termodinámico del sistema se obtiene de un conjunto de tres parámetros (por ejemplo, el número de partículas  $n$ , la temperatura  $T$  y la presión  $P$ ). El resto de propiedades se derivan de éstas usando la ecuación de estado<sup>168</sup>. La colectividad más normal en un cálculo de MD es la colectividad microcanónica. En ella, el número de partículas  $n$ , el volumen  $V$  y la energía total  $E$  son constantes. En esta colectividad no se incluye ningún elemento estocástico (excepto errores de redondeo) y el problema se halla completamente determinado, ya que, tenemos un sistema aislado. La temperatura se puede obtener del valor medio de la energía cinética, aplicando el teorema de equipartición. Sin embargo, en muchos casos es más interesante estudiar colectividades donde  $n$ ,  $V$  y  $T$  son constantes (colectividad canónica), o bien donde lo son  $n$ ,  $P$  y  $H$ , siendo  $H$  la entalpía. Se han desarrollado varios métodos para adaptar las simulaciones de computadora a estas características cambiando los contornos del recinto de simulación o incluyendo ecuaciones estocásticas. Nuestro código incluye la posibilidad de cálculos en las colectividades canónica y microcanónica.

En una colectividad canónica, las ecuaciones de movimiento deben modificarse para incluir el acoplamiento del sistema a un baño térmico con una temperatura específica. En este caso la energía total no se conserva puesto que no lo hace la energía cinética. Un método simple para lograr este efecto, que no necesita cambiar el algoritmo de integración, consiste en asignar a todo o parte del contorno del sistema las propiedades de baño térmico, de forma que sus átomos a través de colisiones térmicas con el resto lleven al sistema a la temperatura deseada. Un procedimiento de control de la temperatura del baño térmico es reescalar las velocidades a cada paso de tiempo por un factor  $(T_f / T)^{1/2}$  donde  $T$  es la temperatura actual y  $T_f$  la deseada<sup>164</sup>. Este procedimiento es el seguido en el programa MD-TOPS. Una colectividad canónica también se puede introducir usando dinámica Brawiana haciendo que las partículas del sistema interaccionen con un medio viscoso. El baño térmico se representa en este caso como una fuerza estocástica actuando sobre cada partícula. Las partículas obedecerán la ecuación de movimiento de Langevin en un campo de fuerzas del tipo:

[93]

$$m \frac{dv_i}{dt} = F_i + R_i(t) - \beta v_i$$

donde  $\beta v_i$  representa la fuerza de fricción que actúa sobre una partícula,  $\beta$  es la constante de viscosidad, y  $R_i$  es una fuerza aleatoria que simula el calor de la partícula a la temperatura requerida por el baño térmico. Por tanto, el exceso de energía se elimina por la fuerza de fricción, mientras que la fuerza aleatoria mantiene el sistema a la temperatura deseada. Otros métodos más complejos para disponer de una colectividad canónica se discuten en el trabajo de Nosé<sup>169</sup>.

#### 4.2.8. Técnicas de Amortiguamiento

En la simulación de colisiones producidas por una partícula energética en un cristal es necesario disipar el exceso de momento que llega a las fronteras del sistema de simulación. La dinámica Brawniana u otra técnica de amortiguamiento parece ser la forma más apropiada para evitar la reentrada de la energía en la celda de computación. Aplicando la dinámica de Langevin a los átomos del contorno es posible disipar el exceso de energía que llega a los límites del sistema y mantener la temperatura deseada. También, amortiguando la energía cinética de todo o parte del sistema en tiempos apropiados se puede obtener la posición atómica de equilibrio de un cristal.

El procedimiento de amortiguamiento usado en nuestro programa es un método localizado (“localized damping method”) introducido por primera vez por Evans<sup>170</sup>. Cuando una partícula oscilante se mueve hacia el equilibrio su aceleración y velocidad tienen el mismo sentido, sin embargo cuando se aleja del equilibrio tienen distinto sentido. En este método, todos los átomos que escapan del equilibrio se ponen a velocidad cero. De esta manera, la amortiguación se produce en las velocidades de los átomos que se alejan del equilibrio. Por este procedimiento se puede alcanzar la posición final de equilibrio del sistema. La velocidad de disipación de energía en este modelo es muy rápida, del orden de  $10^{-14}$  K/s.

Debemos recordar aquí que las condiciones de contorno periódicas, tal cual, no son válidas para el estudio del bombardeo de un sólido con partículas energéticas. En un experimento real de bombardeo la energía inicial del ion se disipa en el sólido por conducción lo que permite reestablecer el equilibrio térmico con el ambiente. En MD, durante la implantación, la energía del ion entrante se disipa en el cristal por colisiones entre los átomos. Si se utilizan condiciones de contorno periódicas, la energía permanecerá en el cristal incrementando su temperatura. Por tanto, a la vez que este tipo de condiciones habrá que utilizar métodos de amortiguamiento para llevar al sólido a la temperatura de equilibrio.

### 4.2.9. Pérdidas Inelásticas de Energía

Para el rango de energías de aplicabilidad de las simulaciones de MD es razonable pensar que las colisiones inelásticas no producen ninguna distorsión en la red. Las pérdidas de energía debida a colisiones con electrones se simulan por una fuerza de fricción que se obtiene usando la aproximación de Linhard et al.<sup>135</sup>. Por tanto, la ecuación de movimiento para una partícula es del tipo:

$$[94] \quad m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \beta_e \mathbf{v}_i$$

donde  $\beta_e$  se obtiene a partir de la ecuación [25]. Estas pérdidas de energía se aplican sólo a aquellos átomos que tienen energías cinéticas mayores que 1 eV; por tanto, aquellas partículas que tienen un movimiento de vibración térmica no interaccionan con el gas de electrones de los átomos vecinos.

## 4.3. Modelos Ab Initio y “Tight-Binding”

Una aproximación más sofisticada que la dinámica molecular fue introducida por Car et al.<sup>171</sup>. Su idea fue considerar que los sólidos se hallaban compuestos de electrones y núcleos, y tratar a unos y otros de acuerdo con los primeros principios de la Mecánica Cuántica (ecuación de Schrödinger), sin introducir ningún parámetro empírico. Éstos son los llamados cálculos *ab initio* o de *primeros principios*<sup>172</sup>. Este tipo de modelos son muy exigentes en términos de requerimientos de computación, y por tanto, se limitan a simulaciones de muy pocos átomos. Fenómenos como la implantación no pueden ser descritos todavía por estos modelos. Sin embargo, estas simulaciones son útiles para obtener propiedades simples microscópicas como trayectorias de difusión y energías de defectos. También existen otros modelos llamados “*tight-binding*”<sup>172</sup> que sirven de nexo de unión entre los cálculos *ab initio* y la dinámica molecular clásica con potenciales empíricos. Este tipo de modelos utilizan los procedimientos de la Mecánica Cuántica e incluyen parámetros obtenidos por técnicas *ab initio*. Por tanto, y a diferencia de los métodos clásicos, se obtiene información acerca de la estructura electrónica del sistema. Son muy útiles en estudios de formación y migración de defectos en sólidos<sup>173</sup>, y pueden superar los problemas de las formas *ad hoc* de los potenciales empíricos, y lo costoso en términos de computación de los métodos *ab initio*.

## 4.4. Comparación de los Modelos

Los métodos BCA tienen la ventaja de ser eficientes desde el punto de vista de la computación y, por tanto, permiten buenas estadísticas de los valores calculados, tales como el rendimiento de eyección, rangos de implantación o perfiles de dañado. Sin embargo, estos modelos usan potenciales muy simples que no incluyen ninguna de las características termodinámicas del blanco. Ésta es la ventaja de las simulaciones de MD. El uso de potenciales más exactos que ajustan características específicas del material nos da la posibilidad de entender a escala microscópica los procesos que subyacen en la colisión de un ion con un blanco particular o en el acoplamiento de una interfase. Un buen potencial interatómico debería poder predecir tendencias y procesos involucrados en las colisiones, que permanecen ocultos en los modelos analíticos debido a su naturaleza estadística o por su descripción simplificada, y en las simulaciones de colisión binaria donde no se incluye ninguna característica de la muestra (punto de fusión, energía de cohesión, etc.). Aún siendo hoy en día la herramienta más adecuada para el estudio de la implantación de iones en un rango de energías entre  $eV$  y unos pocos  $keV$ , los requerimientos de computación de este tipo de simulaciones restringen su estadística. Por tanto, rendimientos de eyección o rangos nos son magnitudes apropiadas para calcularse por MD.

Resumimos a continuación las ventajas principales que presenta MD frente a otras herramientas de simulación: 1º) Incluye la estructura sólida del blanco y sus propiedades termodinámicas; 2º) permite el estudio de la distribución de defectos producidos en la cascada dando una descripción físicamente correcta del cristal o de la red amorfa; 3º) incluye de manera directa la etapa de relajación de la cascada; 4º) evita aproximaciones incluidas en modelos teóricos analíticos; 5º) el tiempo de computación requerido por los potenciales empíricos permite cálculos con millones de átomos, número imposible de alcanzar con cálculos más fundamentales como *ab initio* o “tight-binding”.

El método de la BCA es útil para el estudio de procesos colisionales de alta energía donde la aproximación de colisión binaria puede considerarse válida. La posibilidad de realizar estudios de todo tipo de distribuciones asociadas al bombardeo, como el dañado y el rango, en tiempos de cálculo relativamente pequeños, lo convierten en un método idóneo para el análisis de los perfiles de implantación, tan importantes en la construcción de dispositivos electrónicos. La dinámica molecular desarrolla toda su potencialidad cuando estudia propiedades de sólidos, procesos colectivos de muy baja energía (decenas de  $eV$ ) o procesos post-colisionales. Entre ellos podemos citar la relajación de defectos, la reconstrucción superficial o la estructura de interfases. La limitación principal de MD se encuentra no en el propio método, como ocurre con la BCA, sino en la capacidad de cálculo de los ordenadores que



realizan la simulación. El avance tecnológico ha permitido pasar de simulaciones de cientos de átomos<sup>19</sup> a simulaciones de millones de átomos en las máquinas actuales más potentes<sup>174</sup>.

La idea de incorporar ambas técnicas en un mismo código, que seleccione qué procedimiento se debe utilizar en función de su aplicabilidad, y que permita pasar de una técnica a otra en una misma simulación, para de este modo modelar mejor el proceso estudiado, ha dado lugar a los códigos híbridos<sup>175,176</sup>. Un código híbrido espacialmente destinado al estudio de la eyección es el QDRIM<sup>177</sup>. Las primeras capas atómicas se simulan por MD, mientras que el resto del cristal lo hace por TRIM<sup>146</sup>. Otro código híbrido aunque éste temporalmente es el de Domínguez-Vázquez<sup>162</sup>. En él, la fase de altas energías del proceso de bombardeo se simula mediante la técnica BCA, despreciando interacciones múltiples y procesos colectivos<sup>178</sup>, a medida que la energía cinética de las partículas se hace inferior a un valor de 250 eV, éstas se dejan momentáneamente inmovilizadas, para que cuando todas hayan bajado de ese umbral se continúe la simulación mediante MD (fase de bajas energías). El límite energético de validez de la aproximación de colisión binaria se analiza en algunos trabajos mediante procedimientos comparativos<sup>142,178,179</sup>. Por debajo de esa energía límite las interacciones múltiples llegan a ser importantes provocando discrepancias significativas en los resultados obtenidos por ambos métodos de simulación. Indiquemos, por último, que en el proceso de simulación BCA no se contempla el tiempo como variable. Esto da lugar a una discontinuidad temporal al enlazar con MD, cuyo efecto puede despreciarse si consideramos que la fase colisional de altas energías es instantánea en comparación con la de bajas energías y los procesos post-colisionales.

## 5. CÓDIGOS NUMÉRICOS

La investigación del mezclado atómico en sistemas multicapa nos ha llevado a desarrollar diferentes códigos numéricos, códigos que nos han permitido extraer información valiosa acerca de estos sistemas. El mezclado en materiales amorfos se ha simulado utilizando códigos BCA mediante la técnica Monte Carlo, y también resolviendo numéricamente la ecuación de balance. Para el estudio de materiales de estructura cristalina se ha desarrollado un código de dinámica molecular junto con un programa de minimización energética. Aunque en capítulos anteriores hemos mencionado brevemente algunas de las características de estos códigos, en este capítulo exponemos los algoritmos principales de los mismos.

El desarrollo de herramientas de simulación, base de la elaboración de esta tesis, ha seguido dos líneas fundamentales. La primera línea ha consistido en mejorar el código Monte Carlo BCA MC-TOPS<sup>180,181</sup>. Este código contaba con bastantes limitaciones, entre ellas, que era un código estático en el que no se podían establecer dependencias con la dosis, y que además sólo podía simular sólidos monoatómicos con a lo sumo una impureza diluida. A partir de él, se ha desarrollado el código MC-TOPS<sup>182</sup> poliatómico-dinámico, es decir, un código que trabaja con cualquier tipo de material poliatómico, y que es capaz de reflejar cambios de magnitudes con la dosis de bombardeo. Integrando en este código el procedimiento numérico de resolución de la ecuación de balance, se creó el código TOPSTUI<sup>183,184</sup>. Este código, más rápido que el anterior, y desarrollado con los mismos objetivos, se ha utilizado para el estudio de los procesos físicos asociados al bombardeo de partículas de alta energía y,

más específicamente, al estudio del mezclado atómico en multicapas<sup>185,186</sup>. La segunda línea de desarrollo es la más reciente temporalmente, y ha consistido en la mejora y aplicación al estudio de interfases del código de dinámica molecular MD-TOPS<sup>162,163</sup>. Así surgió el código MD-TOPS multicapas<sup>187</sup>, código que puede generar cristales constituidos por distinto número de capas de diferente composición y/u orientación cristalográfica. Este código incluye una serie de mejoras, como son el algoritmo de localización de vecinos por el método de celdas enlazadas, o el cálculo analítico de la fuerza. Para el estudio también de interfases, se elaboró el código AGC que minimizaba la energía potencial del sistema utilizando la técnica del gradiente conjugado.

## 5.1. Código MC-TOPS Poliatómico-Dinámico

El código MC-TOPS se basa en la aproximación de pérdidas de energía por frenado continuo tanto nuclear como electrónico de un ion penetrando en un sólido. Los detalles del modelo para analizar blancos de un único componente con una impureza diluida han sido descritos en distintos trabajos<sup>180,181,188</sup>. Las características del modelo para el estudio de blancos multicomponentes y con características dinámicas han sido implementadas por el autor<sup>182</sup> de esta tesis. El código MC-TOPS poliatómico-dinámico se desarrolló a partir del código original MC-TOPS<sup>181</sup>, y contempla como ventajas frente a éste, que es posible trabajar con materiales multicomponentes, y que permite obtener distribuciones de dañado, de intersticiales o de vacantes, y secciones eficaces de recolocación para distintas dosis de bombardeo.

Dentro de los códigos basados en la BCA podemos diferenciar aquellos en los que el blanco está formado por un cristal y, por tanto, en los que las posiciones atómicas están perfectamente determinadas<sup>145</sup>, de aquellos códigos basados en la técnica Monte Carlo, como el nuestro, que determinan las posiciones de los átomos proyectil y blanco mediante la elección aleatoria de una serie de parámetros propios de la colisión. En este tipo de códigos, el sólido se reduce a los átomos que intervienen en el proceso colisional. Cada trayectoria se construye mediante un muestreo aleatorio de las variables propias de la colisión: recorrido entre colisiones  $\lambda$ , especie blanco, parámetro de impacto  $p$ , y ángulo azimutal  $\varphi$ . De estas variables se conoce su densidad de probabilidad. Para dar fiabilidad a los resultados de estos códigos, éstos deben haberse obtenido promediando sobre un elevado número de historias, esto es, sobre un elevado número de sucesos consecuencia de la trayectoria de muchos iones.

### 5.1.1. Parámetros de una Colisión

El código MC-TOPS en su versión poliatómica se ha desarrollado para calcular los cambios dinámicos de composición inducidos por bombardeo iónico en un sólido multicomponente, en especial, para describir los procesos de mezclado, eyección e implantación. Las distribuciones de átomos recolocados se calculan por medio de una simulación Monte Carlo de las trayectorias, obtenidas mediante la aproximación de colisión binaria<sup>181</sup>. Para poder describir las variaciones en profundidad de la composición del blanco, éste se divide en una serie de capas paralelas a la superficie del material, a cada una de las cuales se les asigna una concentración  $N_{j,k}$  (especie atómica  $j$ , capa  $k$ ). A dosis nula, todas las capas de igual concentración se agrupan en regiones. Para cualquier otra dosis, la frontera entre dos regiones se fija en aquella capa en la que el valor de la concentración relativa de una especie se hace igual a la mitad de la diferencia que existía entre las dos regiones contiguas a dosis nula. A cada región  $r$  se le asocia una concentración media de la especie  $j$ ,  $N_{j,r}$ , o número de átomos por unidad de volumen de esa especie, de manera que  $N_r = \sum_{j=0}^n N_{j,r}$  es el número total medio de átomos por unidad de volumen en la región  $r$  ( $n$  es el número de especies en el blanco). En la Fig. 17 hemos representado simbólicamente la discretización del blanco que realiza el código MC-TOPS y las magnitudes asociadas.

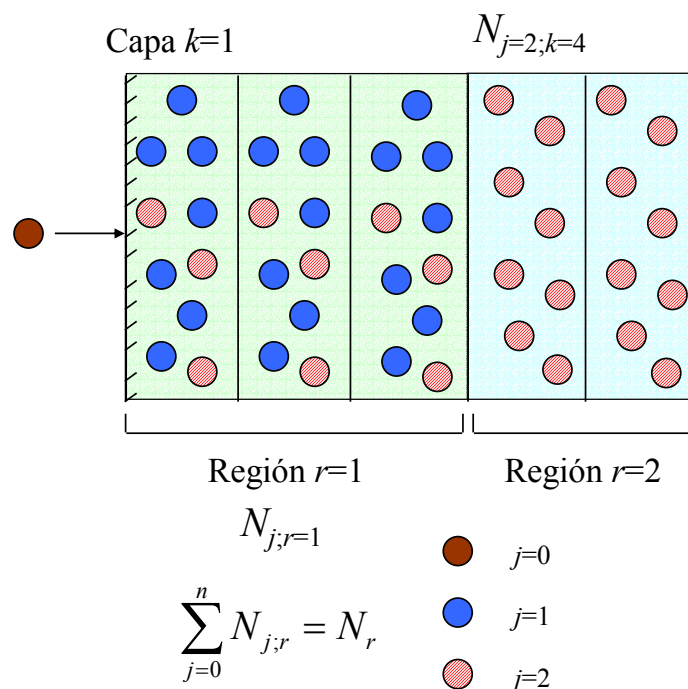


Fig. 17. División del blanco en capas y regiones en el programa MD-TOPS poliatómico-dinámico.

El *parámetro máximo de impacto* limita la distancia máxima de interacción entre dos partículas, o lo que es lo mismo, la energía mínima transferida en una colisión. Si bien es cierto que átomos más voluminosos ofrecen una mayor área de colisión, también es cierto que la energía transferida para parámetros de impacto grandes es pequeña, y apenas afecta a la trayectoria del proyectil, de manera que estas colisiones se pueden despreciar. Por este motivo, el tamaño que asignaremos a los átomos será función de que la energía transferida en la colisión supere un cierto valor.

El conjunto de parámetros máximos de impacto,  $p_{i,j,r}$ , se obtienen para cada región  $r$ , y para cada combinación  $(i, j)$  de átomos. El subíndice  $i$  hace referencia a la especie proyectil y el  $j$  a la especie del átomo blanco, ambas variando entre 0 (especie del ion) y el número total de especies en el blanco  $n$ . El cálculo de estos parámetros máximos se hace atendiendo a dos criterios:

1º) Para un átomo proyectil  $i$  dado y una región  $r$  dada, la energía transferida mínima en una colisión debe ser la misma para todas las especies del blanco que puedan colisionar con el átomo  $i$  en esa región. Por tanto, como criterio para fijar el tamaño colisional de los átomos, establecemos que existe una energía transferida umbral por debajo de la cual se desprecian las colisiones. Analíticamente:

$$[95] \quad T_{i,0;r}(p_{i,0;r}) = T_{i,1;r}(p_{i,1;r}) = \dots = T_{i,n;r}(p_{i,n;r})$$

Estas ecuaciones asignan un valor relativo a los parámetros máximos de impacto de la especie  $i$  en su colisión con cualquier átomo. El cálculo de esta energía cinética, en el caso de nuestro programa, se puede hacer utilizando el potencial Kr-C o el ZBL.

2º) Para determinar el valor absoluto de los parámetros de impacto imponemos que el volumen definido por el sólido sea ocupado totalmente por el volumen colisional de los átomos que lo componen. Para ello igualamos a una sección eficaz máxima,  $\pi p_r^2$ , la suma para todas las especies  $j$ , en una región  $r$ , de la sección eficaz máxima,  $\sigma_{i,j,r} = \pi p_{i,j,r}^2$ , ponderada por la concentración relativa  $N_{j,r}/N_r$  de la especie  $j$ . Este valor,  $\pi p_r^2$ , será el promedio de todas las secciones eficaces máximas pesadas por la concentración de cada especie.

$$[96] \quad \pi p_r^2 = \sum_{j=0}^n \left[ \pi p_{i,j,r}^2 (N_{j,r} / N_r) \right]$$

Además, el parámetro promedio  $p_r$  debe ser tal que todo el espacio del sólido se cubra de acuerdo a como se hace en materiales monoatómicos<sup>181</sup>  $\pi p_r^2 = N_r^{-2/3}$ . De esta manera se tiene:

$$[97] \quad N_r^{1/3} = \sum_{j=0}^n \sigma_{i,j,r} N_{j,r}$$

Este segundo criterio permite obtener en regiones con un único componente un valor del parámetro máximo de impacto idéntico a la elección clásica para materiales monocomponentes.

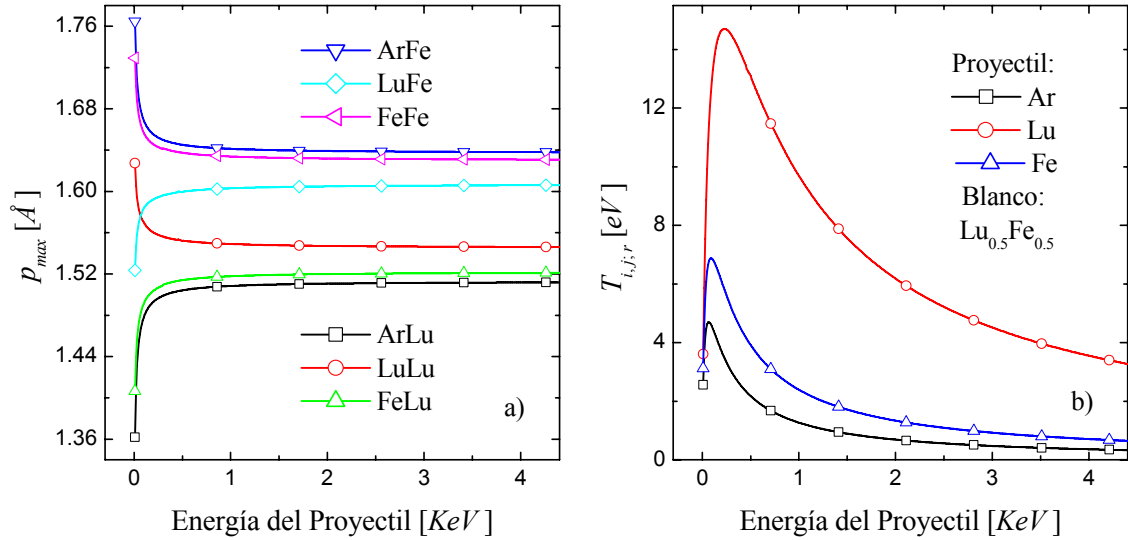


Fig. 18. Parámetros máximos de impacto a) para distintas combinaciones átomo proyectil (citado en primer lugar)-átomo blanco (citado en segundo lugar), y energía transferida mínima b) para diferentes proyectiles. Ambas cantidades se muestran en función de la energía incidente del átomo proyectil. El sistema en concreto es un sólido de  $\text{Lu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$  bombardeado con Ar.

Como ejemplo hemos considerado el bombardeo con Ar de un sólido de  $\text{Lu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ . En la Fig. 18a hemos representado los parámetros máximos de impacto obtenidos para colisiones de un átomo proyectil de Ar, Lu ó Fe con átomos blanco de Lu y Fe en función de la energía del átomo proyectil. En la gráfica se comprueba que por este modelo, para cualquier tipo de proyectil, el Fe ofrece un parámetro de impacto mayor que el Lu, a pesar de ser un átomo menos voluminoso ( $V_{\text{Lu}}=29.553 \text{ \AA}^3$ ,  $V_{\text{Fe}}=11.788 \text{ \AA}^3$ ). Este resultado es consecuencia de la masa de los átomos. Recordemos que las masas del Fe y del Ar son bastante similares ( $M_{\text{Ar}}=39.95 \text{ uma}$ ,  $M_{\text{Fe}}=55.85 \text{ uma}$ ), mientras que la del Lu es tres veces mayor ( $M_{\text{Lu}}=174.97 \text{ uma}$ ). Según la ecuación [56], un proyectil cede más energía con un determinado parámetro de impacto (o ángulo de dispersión en el SCM), si colisiona con un átomo de masa similar que si colisiona con un átomo de masa diferente. Así, por ejemplo, los parámetros de impacto de las colisiones ArFe y FeFe son muy parecidos, así como los de las colisiones ArLu y FeLu, dado que la razón de masas proyectil-átomo blanco es parecida. Además se observa como los parámetros máximos resultan ser independientes de la energía cinética incidente del proyectil para energías superiores a decenas de eV. De esta manera bastará con calcularlos a una energía inferior a la de bombardeo (en el programa se toma 1/10 de esta energía). En la Fig. 18b hemos representado, en función de la energía incidente del proyectil, el valor de la energía cinética mínima transferida por cada uno de los tipos de proyectil (Ar, Lu ó Fe) cuando su parámetro de impacto es el parámetro de impacto máximo. Queda claro, a partir de la gráfica,

que esta energía se ordena con la masa del proyectil, siendo mayor cuando la masa del proyectil es mayor.

El modelo Monte Carlo recurre a la siguiente secuencia para la determinación del resto de parámetros de una colisión:

1º) Se obtiene el *recorrido libre entre colisiones*  $\lambda$  del proyectil. En nuestro caso hemos utilizado la ecuación diferencial del modelo gaseoso<sup>144</sup>. En este modelo, el número de partículas que colisionan  $dn_i$  de la especie atómica  $i$  en un recorrido  $d\lambda$  es proporcional a este recorrido:

$$[98] \quad \frac{dn_i}{n_i} = - \left( \sum_{j=0}^n N_{j;k} \sigma_{i,j;r} \right) d\lambda$$

donde  $N_{j;k}$  es la densidad de centros dispersores de la especie  $j$  en la capa  $k$  perteneciente a la región  $r$ , y  $\sigma_{i,j;r}$  es la sección eficaz total de dispersión<sup>189</sup> asociada al par (proyectil  $i$ -átomo blanco  $j$ ) en la región  $r$ . La probabilidad  $P_i(\lambda)$  de que una partícula  $i$  recorra una distancia  $\lambda$  es, entonces:

$$[99] \quad P_i(\lambda) = 1 - \exp \left( - \sum_{j=0}^n \int_0^\lambda N_{j;k} \sigma_{i,j;r} d\lambda \right) = 1 - \exp \left( - \sum_{j=0}^n N_{j;k} \sigma_{i,j;r} \lambda \right)$$

Esta probabilidad tiene asociada una función de distribución uniforme comprendida entre los valores 0 y 1. Este hecho permite establecer una relación biunívoca con la probabilidad de generación de números aleatorios. Por tanto, dado un número aleatorio  $\delta_1$  perteneciente al intervalo  $[0, 1)$  podemos establecer la igualdad  $\delta_1 = P(\lambda)$ . De donde se obtiene el recorrido entre colisiones  $\lambda$  en función del número aleatorio.

2º) Se elige la *especie  $j$  del átomo blanco*, siendo la probabilidad de colisión de la combinación  $(i, j)$  proporcional al valor de  $\sigma_{i,j;r}$  ponderado por la concentración de la capa  $N_{j;k}$ , esto es, proporcional a  $\sigma_{i,j;r} N_{j;k}$ . Tanto la especie  $i$  como la especie  $j$  se encuentran en la capa  $k$  de la región  $r$ . Generando un número aleatorio  $\delta_2$  e igualando éste a la probabilidad de colisión, podemos obtener la especie de la colisión.

3º) Se determina el *parámetro de impacto* de la colisión  $p$ . La relación entre el parámetro de impacto y la sección eficaz es\*:

---

\* Consideremos la dispersión de un haz de partículas idénticas que inciden con la misma energía bajo diferentes parámetros de impacto, y que son dispersadas bajo distintos ángulos  $\chi$ . La sección eficaz de colisión  $d\sigma$  se define como, el número de partículas  $dn$  dispersadas por unidad de tiempo en un determinado intervalo angular diferencial  $(\chi, \chi + d\chi)$  partido por el

$$[100] \quad d\sigma = 2\pi p \, dp$$

La probabilidad de que una colisión se produzca con un parámetro de impacto  $p$  viene dada por:

$$[101] \quad \delta_3 = P(p) = \int_0^p \left( \frac{2\pi p \, dp}{\sigma_{i,j;r}} \right) = \frac{\pi p^2}{\sigma_{i,j;r}} \quad , , \quad \sigma_{i,j;r} = \pi p_{i,j;r}^2$$

El parámetro de impacto de la colisión vendrá dado por:

$$[102] \quad p = p_{i,j;r} \sqrt{\delta_3}$$

donde  $\delta_3$  es un número aleatorio comprendido en el intervalo  $[0, 1)$ .

4º) Por último, se obtiene el *ángulo azimutal*  $\varphi$ . Para obtener la posición exacta de la asíntota de salida del átomo proyectil es necesario fijar un ángulo llamado azimutal. Este ángulo se mide en un plano perpendicular a la dirección de incidencia del proyectil y determina la posición del átomo blanco, y por ende, de la asíntota de salida. Debido a la simetría del proceso de dispersión podemos encontrar este ángulo uniformemente distribuido entre 0 y  $2\pi$  radianes, esto es:

$$[103] \quad \delta_4 = P(\varphi) = \int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} d\varphi = \frac{\varphi}{2\pi}$$

La probabilidad de que el ángulo azimutal se halle en el intervalo angular  $\Delta\varphi$  es, por tanto, proporcional a la anchura de ese intervalo  $\Delta\varphi$ . La ecuación anterior nos permite obtener  $\varphi$  mediante la generación de un número aleatorio  $\delta_4$ . El ángulo azimutal es, entonces:

$$[104] \quad \varphi = 2\pi \delta_4$$

siendo  $\delta_4$  un número aleatorio en el intervalo  $[0, 1)$ .

En la Fig. 19 hemos representado los parámetros característicos de una colisión: la especie proyectil  $i$ , la especie blanco  $j$ , el recorrido entre colisiones  $\lambda$ , el parámetro de impacto  $p$ , el parámetro máximo de impacto  $p_{i,j;r}$ , y el ángulo azimutal  $\varphi$ .

---

número total de partículas  $n$  que por unidad de tiempo atraviesan la unidad de superficie de una sección perpendicular al haz. El número de partículas  $dn$  debe ser igual al número de partículas que por unidad de tiempo atraviesan el área de una corona diferencial de radios  $(p, p+dp)$ , esto es,  $dn=n2\pi p \, dp$ , y por tanto,  $d\sigma=2\pi p \, dp$ .

---



### 5.1.1.1. Efectos de Frontera entre Capas

Debido a que el sólido se divide en capas paralelas a la superficie, podría darse el caso de que el átomo blanco, a falta de conocer el parámetro de impacto y el ángulo azimutal, pudiera estar situado en una capa o en la contigua en función de los valores obtenidos para esas dos magnitudes. Es decir, podría ocurrir que si el átomo proyectil va a colisionar en un punto próximo a la frontera de una capa, algunos de los parámetros de impacto y algunos ángulos azimutales sitúen al átomo blanco en la capa contigua. Indudablemente, las diferentes concentraciones que pueden encontrarse en esas dos capas deben modificar la distribución de probabilidad tanto de la especie blanco de la colisión, como de los parámetros de impacto, como de los ángulos azimutales. Debe cambiar, por tanto, la probabilidad de colisionar con un átomo en una u otra capa si su concentración es diferente, pues distinta es la probabilidad con la que se podría encontrar a ese átomo en cada una de las capas. Una concentración nula de un átomo de una especie en una de las dos capas contiguas imposibilitaría situar a dicho átomo en dicha capa. Dado que uno de nuestros propósitos es estudiar el mezclado en una interfase abrupta hemos considerado necesario realizar esta corrección.

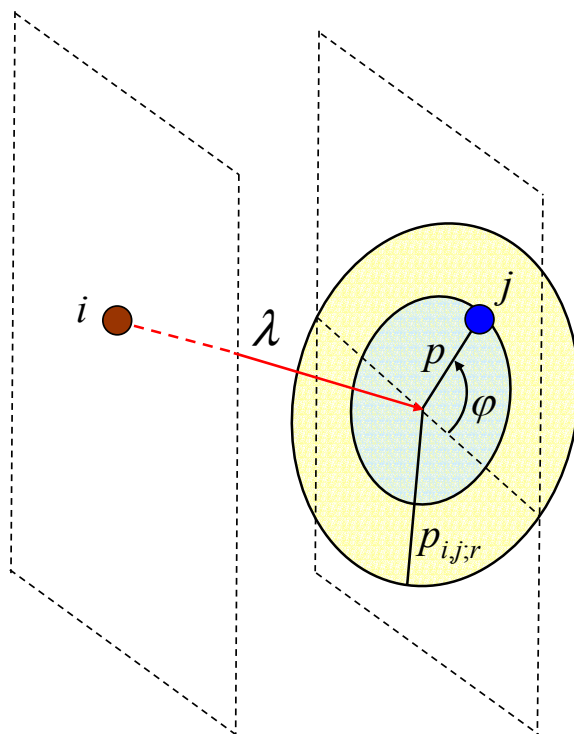


Fig. 19. Representación gráfica de los parámetros característicos de una colisión: átomo proyectil, átomo blanco, recorrido entre colisiones, parámetro de impacto, parámetro máximo de impacto y ángulo azimutal.

Por tanto, el programa se haya preparado para tratar casos en los que el círculo que define la sección eficaz de colisión corte a dos capas contiguas de diferente concentración, teniendo en cuenta dicha concentración a la hora de generar la especie blanco de la colisión, el parámetro de impacto, y el ángulo azimutal. La especie blanco en colisión se escoge con una probabilidad que es proporcional al área que deja en cada capa el círculo definido por el parámetro máximo de impacto ponderado por la concentración de la capa; el parámetro de impacto se escoge con una probabilidad proporcional al área que deja en cada capa el círculo definido por el parámetro de impacto ponderado por la concentración de la capa; y el ángulo azimutal se escoge con una probabilidad proporcional a la longitud que deja en cada capa la circunferencia definida por el parámetro de impacto ponderado por la concentración de la capa. De esta manera, evitamos por ejemplo, situar al átomo blanco en una capa en la que su concentración sea nula.

Una vez determinado el recorrido entre colisiones, si la sección eficaz máxima de colisión  $\sigma_{i,j,r}$  corta a dos capas  $k$  y  $k+1$ , entonces los parámetros que determinan la trayectoria del proyectil  $i$  quedarán afectados por las concentraciones a ambos lados de la interfase. En nuestro caso, hemos utilizado la siguiente secuencia para la determinación de los parámetros de la colisión:

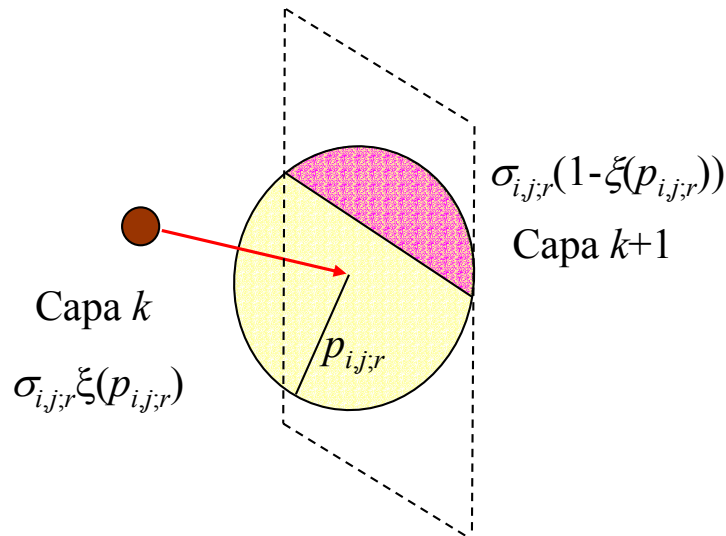


Fig. 20. Círculo asociado al parámetro máximo de impacto cortando a las capas  $k$  y  $k+1$ , y área que deja en ambas capas.

1º) Se elige la especie  $j$  del átomo blanco teniendo en cuenta que la probabilidad de colisión con un átomo de la especie  $i$  situado en la capa  $k$  es proporcional al área del círculo de la sección eficaz que queda en dicha capa  $\sigma_{i,j,r} \xi(p_{i,j,r})$  (véase Fig. 20) multiplicado por la concentración de la especie  $j$  en esa capa  $N_{j,k}$ , más el área del círculo que queda en la capa  $k+1$  por la concentración de la especie  $j$  en la capa

$k+1$ , es decir:  $N_{j,k} \sigma_{i,j,r} \xi(p_{i,j,r}) + N_{j,k+1} \sigma_{i,j,r} (1-\xi(p_{i,j,r}))$ , donde  $\xi$  es la fracción del círculo de la sección eficaz contenida en la capa  $k$ .

2º) Se determina el parámetro de impacto de la colisión  $p$ . Su probabilidad es proporcional a  $N_{j,k} \sigma(p) \xi(p) + N_{j,k+1} \sigma(p) (1-\xi(p))$ , siendo  $\sigma(p) \xi(p)$  el área del círculo de la sección eficaz que queda en la capa  $k$  (véase Fig. 21). Esta elección favorece la posibilidad de obtener parámetros de impacto que sitúen al átomo de la especie  $j$  en la capa donde su concentración es mayor. El parámetro de impacto se calcula a partir de la ecuación:

$$[105] \quad \delta_3 = \frac{N_{j,k} \sigma(p) \xi(p) + N_{j,k+1} \sigma(p) (1-\xi(p))}{N_{j,k} \sigma(p_{i,j,r}) \xi(p_{i,j,r}) + N_{j,k+1} \sigma(p_{i,j,r}) (1-\xi(p_{i,j,r}))}$$

siendo  $\pi p^2 = \sigma(p) \xi(p) + \sigma(p) (1-\xi(p))$  y estando la capa  $k$  en la región  $r$ .

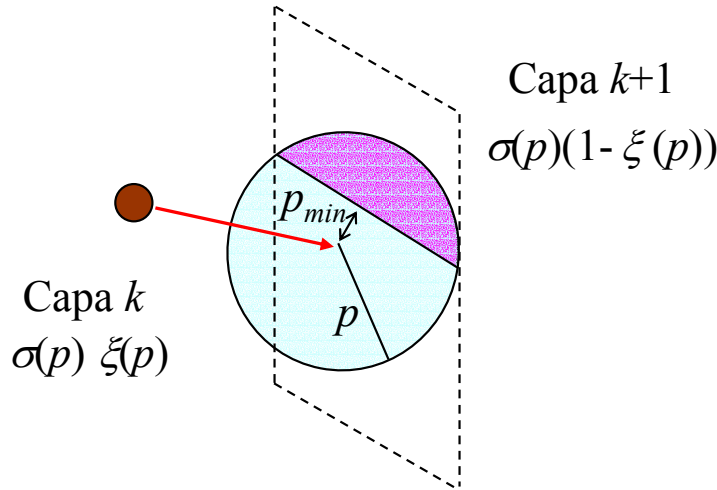


Fig. 21. Círculo asociado al parámetro de impacto cortando a las capas  $k$  y  $k+1$ , y área que deja en ambas capas.

3º) Por último, queda por especificar el ángulo azimutal de la colisión  $\varphi$ . La elección de éste ha de ser tal que asigne mayor probabilidad a ángulos que sitúen al átomo blanco donde su concentración es mayor, y haga nula esta probabilidad cuando el ángulo azimutal sitúe al átomo blanco en una capa donde no existe ningún átomo de esa especie. Siguiendo estos patrones, establecemos que la probabilidad de que el átomo blanco se halle en el intervalo angular  $\Delta\varphi$ , perteneciente a la capa  $k$ , sea proporcional a  $N_{j,k} \Delta\varphi$  (véase Fig. 22).

Conocido el parámetro de impacto  $p$ , podemos calcular la energía transferida  $T$ , la energía remanente  $E_1$ , el ángulo de dispersión en el SCM  $\chi$ , los ángulos de dispersión de proyectil y átomo

blanco en el SL  $(\theta_1, \theta_2)$  (véanse los apartados 4.1.2 y 4.1.3). Para determinar la situación espacial de la colisión se trabaja con los cosenos directores. Sean  $(\cos\alpha, \cos\beta, \cos\gamma)$  los cosenos directores del proyectil previos a la colisión, los cosenos directores después de la colisión,  $(\cos\alpha_i, \cos\beta_i, \cos\gamma_i)$ , de ambas partículas se determinan a través de las siguientes relaciones<sup>190</sup>:

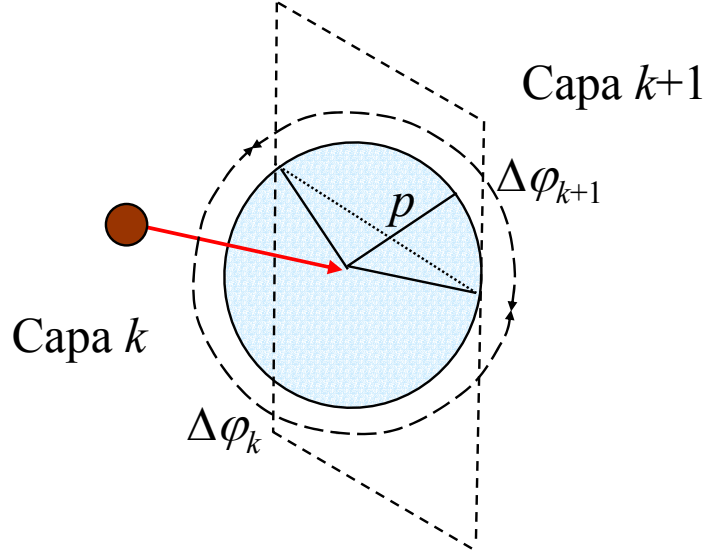


Fig. 22. Círculo asociado al parámetro de impacto cortando a las capas  $k$  y  $k+1$ , y arcos de circunferencia que deja en ambas capas.

$$\begin{aligned}
 \cos\alpha_i &= \cos\theta_i \cos\alpha + \sin\theta_i \sin\chi \sin\alpha \\
 [106] \quad \cos\beta_i &= \cos\theta_i \cos\beta - \frac{\sin\theta_i}{\sin\alpha} (\sin\chi \cos\alpha \cos\beta - \cos\chi \cos\gamma) \\
 \cos\gamma_i &= \cos\theta_i \cos\gamma - \frac{\sin\theta_i}{\sin\alpha} (\sin\chi \cos\alpha \cos\gamma + \cos\chi \cos\beta)
 \end{aligned}$$

donde el subíndice  $i=1$  se aplica al átomo proyectil y el  $i=2$  al átomo blanco para el cual, además, se debe sustituir  $\chi$  por  $\pi+\chi$  (o equivalentemente, cambiar el signo de  $\sin\chi$  y de  $\cos\chi$ ). Por tanto, obtenidos  $\lambda$ ,  $p$  y  $\varphi$ , podemos simular cualquier colisión. La trayectoria de cualquier átomo puesto en movimiento en el sólido se simula mediante una secuencia repetitiva de colisiones.

### 5.1.2. Algoritmo Principal del Código

El esquema general del código MC-TOPS consta de los siguientes pasos:

1º) Se leen las constantes y parámetros propios de la simulación. Debemos establecer el tipo de átomo proyectil, su energía inicial y ángulo de incidencia, la constitución del blanco, los valores de las energías de desplazamiento  $E_d$ , de las energías de enlace  $E_b$ , de las energías de corte  $E_c$ , y de la barrera energética superficial  $U$ , el tipo de potencial de interacción (Kr-C, ZBL ó ZBL con la integral de tiempo), el orden más alto de generación que debemos seguir, y el número de historias, es decir, cuántos iones debemos simular. Este último aspecto se halla íntimamente ligado a la estadística necesaria del proceso.

2º) *Seguimiento del ion*: Se genera un recorrido entre colisiones para el ion. Se calculan las pérdidas energéticas por frenado electrónico (ec. [25]), y se restan a la energía cinética del ion. Se obtiene, entonces, la especie con la que colisiona, el parámetro de impacto y el ángulo azimutal; en definitiva, se plantea la colisión entre el ion y un átomo del sólido.

3º) *Seguimiento de la cascada*: Producida esta colisión lo más probable es que pasemos a tener un nuevo átomo en movimiento, átomo al que se le llama de 1ª generación o *primario*. El programa continúa siguiendo a este nuevo átomo, almacenando las variables correspondientes al proyectil o ion que lo originó. El algoritmo en una subsiguiente colisión seguirá al nuevo átomo blanco puesto en movimiento o secundario (átomo de 2ª generación), y almacenará las variables del átomo proyectil o primario, y así sucesivamente, hasta que la energía que se transfiera al átomo blanco sea incapaz de desplazarlo, o bien la generación de este átomo (átomo de la generación *n-sima*) sea mayor que el orden de generación que se especifica en la ficha y que debemos seguir. Entonces volveremos hacia atrás y seguiremos al átomo proyectil (átomo de la generación (*n-1*)) que chocó con este átomo blanco. Finalizado el seguimiento de este átomo proyectil, y de todos los átomos que ponga en movimiento, pasaremos a seguir al átomo (átomo de la generación (*n-2*)) que puso en movimiento a este átomo proyectil. Aplicando este algoritmo acabaremos recuperando la trayectoria del ion con el que bombardeamos el sólido. Este *algoritmo de descenso por las generaciones* necesita almacenar menor número de variables que aquel en el que se termina una generación antes de bajar a la siguiente. Esto se debe a que los átomos blanco reciben menos energía cinética que la que conserva el proyectil y, por tanto, ponen en movimiento menos átomos, con lo cual se debe almacenar menos información. En general, el orden de generación de un átomo energético en una cascada es inversamente proporcional a su energía cinética.

5º) Los criterios para poner en movimiento o implantar un átomo son los siguientes: Si la energía remanente del proyectil justo después de la colisión,  $E_1$ , es menor que su energía de corte,  $E_c$ , éste queda implantado, y deja de seguirse. Si la energía transferida al átomo blanco,  $T$ , es mayor que su

energía de desplazamiento,  $E_d$ , ponemos en movimiento al átomo blanco, y se comienza su proceso colisional. Para incluir en el modelo los efectos de las ligaduras de un átomo con la red, se considera que éste cuando empieza a moverse debe aportar al sólido una energía igual a la energía de enlace,  $E_b$ , energía que se sustrae de la energía transferida  $T$  en la colisión, de tal manera que su energía cinética inicial es  $T-E_b$ . En definitiva, la *energía de desplazamiento*  $E_d$  es la energía mínima que hay que comunicar a un átomo blanco para desplazarle de su posición de red; la *energía de corte*  $E_c$  es la energía máxima que puede tener un átomo proyectil tras colisionar para considerarlo enlazado a la red, es decir, para considerar que ha quedado atrapado en una posición de la misma y ha cesado su movimiento; y la *energía de enlace*  $E_b$  es la energía que cede a la red un átomo blanco al ser puesto en movimiento tras una colisión. También se tienen en cuenta los efectos de contorno, así para que un átomo escape de la superficie ha de superar una barrera energética superficial  $U$ .

6º) El proceso colisional sea del ion o de un átomo de cascada es un proceso iterativo: Se genera el recorrido de un átomo proyectil. Se restan las pérdidas inelásticas  $E_{inel}$  de su energía cinética  $E_1$ , y se compara ésta con la  $E_c$  para saber si queda implantado, en cuyo caso se genera un defecto puntual denominado intersticial. Si no queda implantado, se efectúa la colisión con un átomo, y se compara la energía transferida a éste con la  $E_d$ . Si es mayor, se genera otro defecto puntual denominado vacante, y se empieza a seguir a este nuevo átomo de orden de generación superior. Su energía cinética es la transferida en la colisión menos la energía depositada en la red  $E_b$ . Éste pasa a ser ahora el nuevo átomo proyectil que seguimos. En la Fig. 23 hemos representado el *diagrama de flujo de descenso por la generación* que utiliza el código MC-TOPS para la descripción y seguimiento de la cascada.

7º) Se entiende por *historia* todos los procesos físicos que se producen en el sólido tras el bombardeo con un único proyectil energético. Una historia finaliza cuando todas las partículas puestas en movimiento, ya sea por el ion o por cualquier átomo energético, quedan implantadas, esto es, su energía cinética se hace menor que la energía de corte o el orden de su generación es mayor que el que queremos considerar en la simulación. Concluida una historia la simulación prosigue generando un nuevo ion que incide sobre el blanco. La generación de números aleatorios independientes nos garantiza que las historias son distintas, proporcionándonos una buena distribución estadística de las magnitudes que queremos analizar.

### 5.1.3. Efectos Dinámicos

La distribución en profundidad de la composición se modifica por el bombardeo iónico. Un programa estático no permite tener en cuenta los cambios de composición que se producen en el sólido,

ya que, simula sólo el límite de baja dosis. Para estudiar el mezclado atómico es necesario incluir los cambios de composición que sufre el blanco con la dosis.

Una vez que las distribuciones de átomos recolocados se conocen, se calculan las concentraciones de todos los constituyentes suponiendo un comportamiento lineal con el incremento de dosis  $\Delta\phi$ . Durante la cascada los procesos de implantación, eyección y mezclado atómico provocan el desplazamiento (vacantes) o el depósito de átomos (intersticiales) en diferentes capas del blanco.

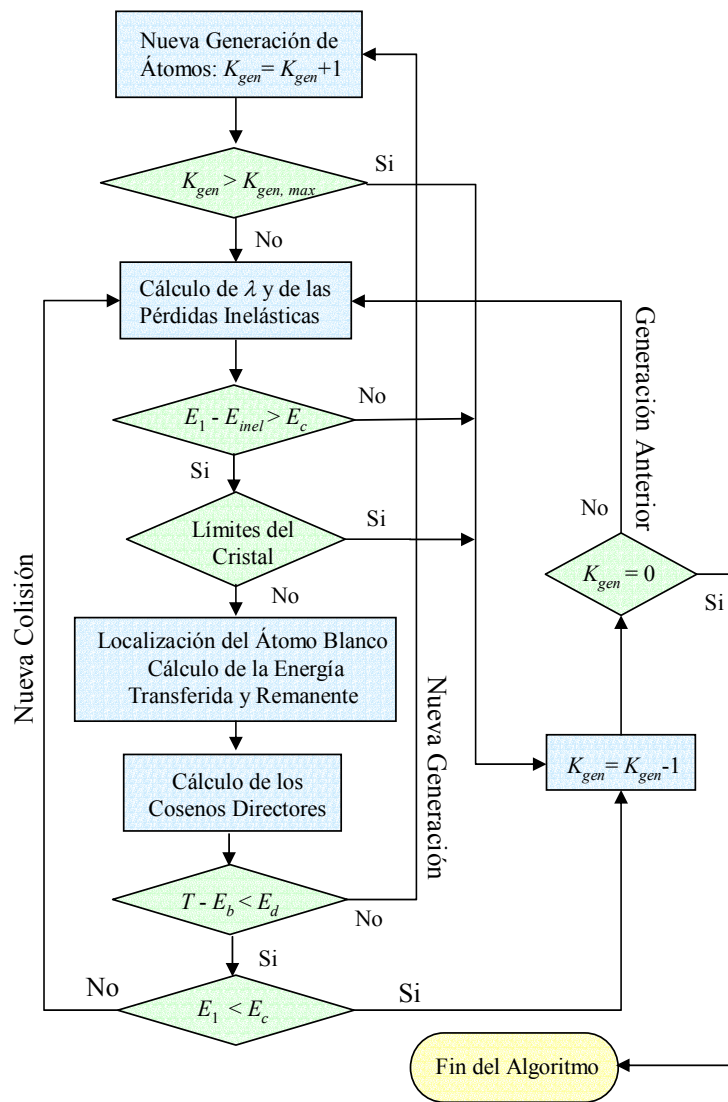


Fig. 23. Organigrama de descenso por la generación utilizado por el código MC-TOPS para el seguimiento de la cascada.

Sea  $\Delta A_{j;k}$  la diferencia entre el número de intersticiales y el número de vacantes del tipo  $j$  en la capa  $k$  de espesor  $\Delta x_k$  para un total de  $N_H$  historias (en el caso del ion (especie 0) deberíamos sumar al número de intersticiales el número de átomos implantados). Las nuevas densidades atómicas “no reales” en cada capa vendrán dadas por:

$$[107] \quad N_{j;k}^{(sr)} = N_{j;k} + \frac{\Delta A_{j;k}}{N_H \Delta x_k} \Delta \phi$$

A continuación se relaja el sistema. Dicho de otro modo, después de que la cascada de colisiones ha acabado (es decir, de que las energías de todas las partículas en movimiento han caído por debajo de las energías de corte), el espesor de cada capa se ajusta para tener en cuenta la incorporación o pérdida de material. La relajación tiene en cuenta los volúmenes efectivos de los elementos y la condición de estabilidad del sólido:  $\sum_{j=0}^n N_{j;k} \Omega_j = 1$ . Además, debe conservarse el número de átomos por unidad de área en cada capa antes y después de la relajación:

$$[108] \quad \Delta x_k^{(r)} N_{j;k}^{(r)} = \Delta x_k N_{j;k}^{(sr)}$$

Con el superíndice  $r$  hemos indicado los valores después del proceso de relajación y con el superíndice  $sr$  los valores previos a la relajación.

Multiplicando por el volumen efectivo de la especie  $j$ ,  $\Omega_j$ , y sumando para todas las especies se tiene:

$$[109] \quad \Delta x_k^{(r)} \sum_{j=0}^n N_{j;k}^{(r)} \Omega_j = \Delta x_k \sum_{j=0}^n N_{j;k}^{(sr)} \Omega_j = \Delta x_k \left( \sum_{j=0}^n N_{j;k} \Omega_j + \sum_{j=0}^n \frac{\Delta A_{j;k}}{N_H \Delta x_k} \Delta \phi \Omega_j \right)$$

Aplicando la condición de estabilidad del sólido a las concentraciones  $N^{(r)}$  y  $N$  se calcula el nuevo espesor de las capas:

$$[110] \quad \Delta x_k^{(r)} = \Delta x_k \left( 1 + \sum_{j=0}^n \frac{\Delta A_{j;k}}{N_H \Delta x_k} \Delta \phi \Omega_j \right)$$

Por último, a partir del nuevo espesor y utilizando la ecuación [108], se calculan las nuevas concentraciones de todas las especies en las capas:

$$[111] \quad N_{j;k}^{(r)} = \frac{\Delta x_k}{\Delta x_k^{(r)}} N_{j;k}^{(sr)}$$



Si el espesor de una capa excede algún valor máximo preestablecido, la capa se divide en dos; análogamente, si el espesor de una capa cae por debajo de algún valor mínimo, la capa se une a la capa contigua. En este caso, la concentración de cada especie en la nueva capa se obtiene como promedio de las concentraciones en las dos capas, estando dichas concentraciones pesadas por la anchura de la capa. En la Fig. 24 mostramos el diagrama de flujo completo del código MD-TOPS poliatómico-dinámico. La parte correspondiente al seguimiento del ion y de la cascada se mostró en la Fig. 23.

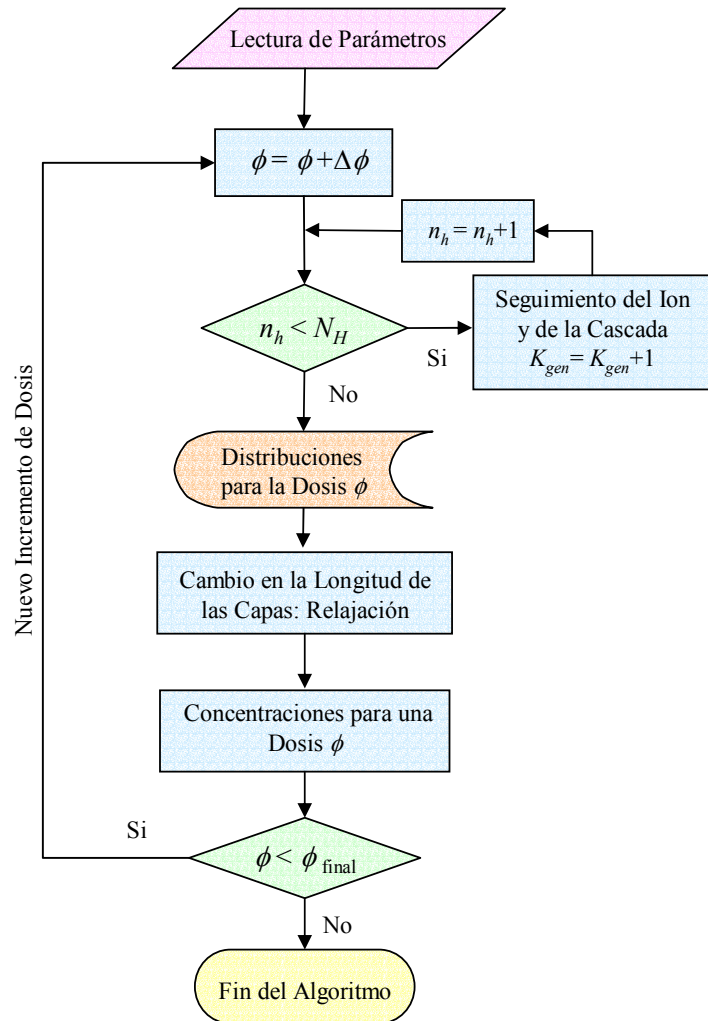


Fig. 24. Organigrama principal del código MD-TOPS Poliatómico-Dinámico.

## 5.2. Código TOPSTUI

Para describir el transporte colisional inducido por haces de iones en sólidos de varios componentes hemos desarrollado los códigos numéricos MC-TOPS<sup>182</sup> poliatómico-dinámico y TOPSTUI<sup>183,184</sup>. El código TOPSTUI une la parte del código MC-TOPS poliatómico-dinámico en la que se calculan las secciones eficaces de recolocación, a una nueva versión del código TUI<sup>1</sup> que resuelve la ecuación integro-diferencial de balance<sup>2</sup>, eliminando la restricción de que el material fuese necesariamente monoatómico o a lo sumo con una impureza diluida. Las secciones eficaces de recolocación para todos los constituyentes del blanco, incluyendo el proyectil, se calculan de acuerdo con el modelo del código MC-TOPS, y se utilizan como dato de entrada para el código TUI, obteniendo con éste la dependencia con la profundidad y la dosis de la concentración de cada elemento del blanco. Por tanto, la unión del código MC-TOPS, en su faceta de cálculo de las secciones eficaces de recolocación y de otras distribuciones, con el código TUI ha dado como resultado el código TOPSTUI. En la Fig. 25 hemos representado el diagrama de flujo de este código. Como se observa en dicha figura la principal diferencia respecto del diagrama de flujo del código MC-TOPS es que incorpora un algoritmo de resolución de la ecuación de balance.

Un esquema teórico describiendo cambios de composición en geometría plana está constituido por la ecuación integro-diferencial de balance<sup>2</sup>. Esta ecuación describe los efectos de eyección, mezclado, relajación, recesión superficial e implantación<sup>1</sup> en función de la dosis  $\phi$ :

$$[112] \quad \frac{\partial N_i}{\partial \phi} = L_i N_i - \frac{\partial}{\partial x} \left[ N_i \int_0^x h(x') dx' \right] + \delta_{i0} F_{R0}; \quad i = 1, \dots, n$$

$N_i(x, \phi)$  es el número medio de átomos de la especie  $i$  por unidad de volumen en un sólido poliatómico a una profundidad  $x$  de la superficie para una dosis  $\phi$ ;  $F_{R0}$  es la función de distribución de rangos del ion; y  $h(x)$  es la función de relajación. Esta función asegura que se cumple la ecuación de estabilidad del blanco:  $\sum_{i=0}^n \Omega_i N_i(x) = 1$  (siendo  $\Omega_i$  el volumen atómico efectivo de la especie  $i$ ), y además ajusta la escala de profundidades de forma que la superficie del blanco se halla localizada en  $x=0$  en cualquier instante. Viene dada por:  $h(x) = \sum_{i=0}^n \Omega_i L_i N_i(x) + \Omega_0 F_{R0}$ . Por último,  $L_i$  es el operador de recolocación, operador que caracteriza los procesos físicos de eyección y mezclado atómico de retroimplantación y de cascada ( $L_i = L_i^s + L_i^{ri} + L_i^{mi}$ ). Este funcional se expresa en términos de las secciones eficaces de recolocación.

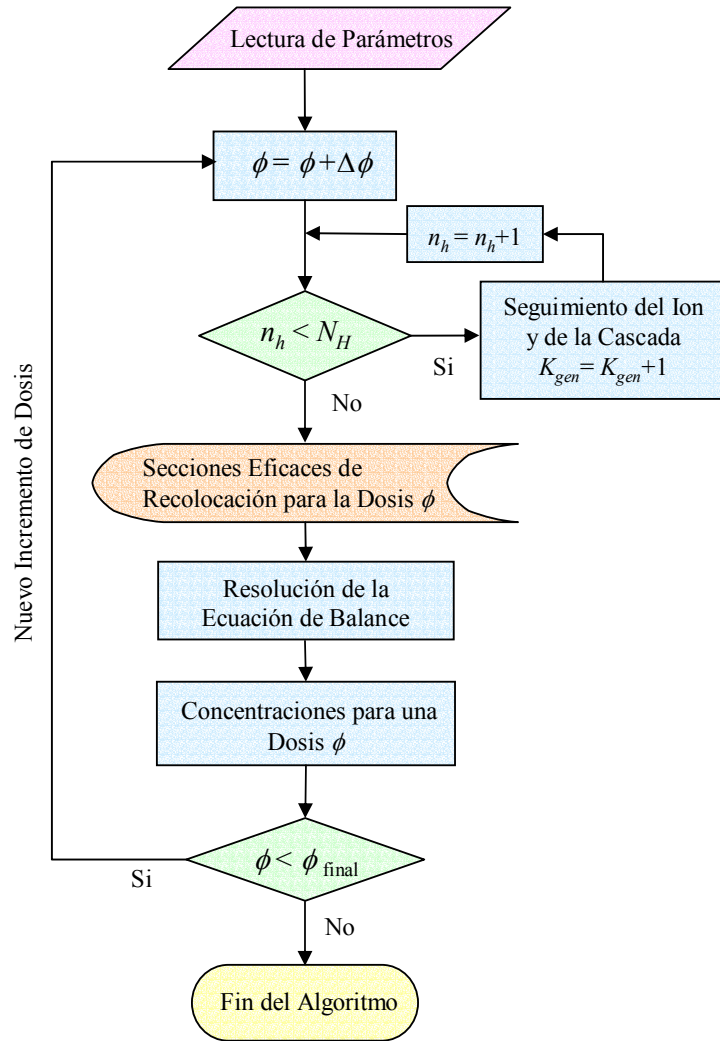


Fig. 25. Organigrama principal del código TOPSTUI.

Para la eyección queda:

$$[113] \quad L_i^s N_i(x) = -\sigma_i^s(x) N_i(x)$$

Para el mezclado de cascada:

$$[114] \quad L_i^{mi} N_i(x) = \int_{-\infty}^x dz \sigma_i^{mi}(x-z, z) N_i(x-z) - \int_{-x}^{+\infty} dz \sigma_i^{mi}(x, z) N_i(x)$$

Para el mezclado de retroimplantación:

$$[115] \quad L_i^{ri} N_i(x) = \int_{-\infty}^x dz \sigma_i^{ri}(x-z, z) N_i(x-z) - \int_{-x}^{+\infty} dz \sigma_i^{ri}(x, z) N_i(x)$$

donde  $\sigma_i^s$  es la sección eficaz de eyección,  $\sigma_i^{ri}$  es la sección eficaz de retroimplantación, y  $\sigma_i^{mi}$  es la sección eficaz de cascada. La interpretación balística de las secciones eficaces es la siguiente:

$\delta\phi N_i(x) \sigma_i(x, z) dz$  es el número medio de átomos de la especie  $i$  por unidad de volumen recolocados por una pequeña dosis del ion,  $\delta\phi$ , de la capa  $(x, dx)$  a la capa  $(x+z, dz)$  para  $z$  variando de  $-\infty$  a  $+\infty$ .

$\delta\phi N_i(x-z) \sigma_i(x-z, z) dz$  es el número medio de átomos de la especie  $i$  por unidad de volumen recolocados por una pequeña dosis del ion,  $\delta\phi$ , de la capa  $(x-z, dz)$  a la capa  $(x, dx)$  para  $z$  variando de  $-\infty$  a  $x$ .

De esta ecuación integro-diferencial se pueden obtener las densidades en un blanco multicomponente,  $N_i(x)$ , en geometría plana en función de la dosis. El código TOPSTUI que hemos desarrollado resuelve esta ecuación. El algoritmo que utiliza consta de las siguientes ecuaciones:

$$[116] \quad N_i^{(m+\frac{j+1}{s})} - N_i^{(m+\frac{j}{s})} = \Delta\phi L_i^{(m)} N_i^{(m+\frac{j}{s})} - \Delta\phi \frac{\partial}{\partial x} \left[ N_i^{(m+\frac{j+1}{s})} \int_0^x dx' h(x') \right] + \Delta\phi \delta_{i0} F_{R0}^{(m)}$$

$$h(x) = \sum_{i=0}^n \Omega_i L_i^{(m)} N_i^{(m+\frac{j}{s})} + \Omega_0 F_{R0}^{(m)}$$

donde  $j$  toma sucesivamente los valores: 0, 1, ...,  $s-1$ . El algoritmo opera de la siguiente manera: Supongamos que nos encontramos en una iteración  $m$  genérica correspondiente a una dosis  $\phi$ , en la cual conocemos las concentraciones  $N_i^{(m)}$ , y queremos pasar a una iteración  $m+1$  correspondiente a una dosis  $\phi+s\Delta\phi$ . Partiendo de la concentración  $N_i^{(m)}$  de la especie  $i$  para la dosis  $\phi$  en la posición  $x$ , y del operador de recolocación en dicha posición  $L_i^{(m)}$ , calculamos por la ecuación anterior la concentración de esa especie  $N_i^{(m+1/s)}$  en la misma posición  $x$  correspondiente a la dosis  $\phi+\Delta\phi$ . Introduciendo de nuevo este valor en la ecuación, y con el mismo operador de recolocación  $L_i^{(m)}$ , obtenemos la concentración  $N_i^{(m+2/s)}$  correspondiente a la dosis  $\phi+2\Delta\phi$ . Repitiendo el proceso  $(j+1)$ -veces, obtenemos la concentración  $N_i^{(m+(j+1)/s)}$  correspondiente a la dosis  $\phi+(j+1)\Delta\phi$ . El proceso se repite  $s$  veces hasta llegar a la dosis  $\phi+s\Delta\phi$  en la cual el valor de la concentración es  $N_i^{(m+1)}$ . Para esta concentración se recalculan las secciones eficaces de recolocación mediante la simulación Monte Carlo, y se repite el proceso iterativo otras  $s$  veces para pasar a la concentración  $N_i^{(m+2)}$ . El hecho de resolver la ecuación de balance durante  $s$  pasos, y pasar de una dosis  $\phi$  a una dosis  $\phi+s\Delta\phi$  sin necesidad de recalculan las secciones eficaces de recolocación para cada  $\Delta\phi$ , representa una gran ventaja frente a un código Monte Carlo dinámico como el MC-TOPS en lo referente al ahorro temporal que se consigue.

Por tanto, con este procedimiento resolvemos la ecuación integro-diferencial durante  $s$  pasos, cada uno correspondiendo a una dosis  $\Delta\phi$ , suponiendo que las secciones eficaces de recolocación no se modifican apreciablemente durante un incremento de dosis igual a  $s\Delta\phi$ . Analizando los resultados obtenidos por MC-TOPS y TOPSTUI en el caso del bombardeo de una estructura multicapa Fe(10nm)/Ni(10nm) con Kr a 50 keV para una dosis de  $\phi=5\cdot 10^{15}$  iones $\cdot$ cm $^{-2}$ , siendo  $\Delta\phi=10^{13}$  iones $\cdot$ cm $^{-2}$  y  $s=5$ , se comprueba que las diferencias en las concentraciones de los componentes son mínimas. Por este motivo, y debido a que TOPSTUI es aproximadamente  $s$  veces más rápido por iteración que MC-TOPS, se utilizará el primero en todas las simulaciones de materiales multicomponentes.

### 5.3. Código MD-TOPS Multicapas

Un código de simulación de dinámica molecular debe incluir un algoritmo para la integración de las ecuaciones de movimiento, un potencial interatómico, y la posibilidad de establecer unas condiciones de contorno específicas sobre los átomos. El código MD-TOPS multicapas<sup>187</sup> es una versión mejorada del código MD-TOPS<sup>162,163</sup>, que incluye como aspectos novedosos desarrollados por el autor de esta tesis la resolución de las ecuaciones de movimiento para sistemas multicomponentes, la generación de sólidos formados por multicapas diferenciables por su composición y/o por su estructura cristalina, la implementación de los potenciales del EAM y de Ackland para distintos elementos metálicos, y el cálculo de la fuerza, la presión y la entalpía para este tipo de potenciales por medio de expresiones analíticas. Otras mejoras que presenta son la inclusión del método de celdas enlazadas para el cálculo de la lista de vecinos.

En este código, las ecuaciones de Newton se integran usando el algoritmo de Smith y Harrison, Jr<sup>161</sup>. Los potenciales que tiene implementados son el potencial de Foiles et al.<sup>112</sup> para trabajar con metales y aleaciones de Ni, Pd y Cu, y el potencial de Ackland et al.<sup>127</sup> para cálculos sobre sólidos metálicos de Au, Cu y Ag y sus aleaciones. Recordemos que todos estos elementos tienen estructura cristalina fcc. Para el Si se puede utilizar el potencial de Stillinger-Weber<sup>85</sup> y el potencial de Tersoff<sup>151</sup>. Para semiconductores compuestos de CSi o de SiGe se utiliza una generalización del potencial de Tersoff aplicable a estos sistemas multicomponentes elaborada por el propio Tersoff<sup>151</sup>.

El código MD-TOPS multicapas es un código de dinámica molecular diseñado especialmente para estudios de interfases entre sólidos cristalinos metálicos. El código permite crear una interfase de dos cristales, esto es, permite poner en contacto dos materiales (o el mismo material con diferente orientación cristalográfica), bien separándolos una cierta distancia, bien adaptándolos mediante el cambio gradual de los parámetros de red. Las dos redes del sistema compuesto se sitúan a lo largo del eje  $z$ . Además sus centros geométricos en el plano  $xy$  coinciden. Si los parámetros de red no son idénticos, las dimensiones en el plano  $xy$  de los dos cristales serán diferentes y, por tanto, un cristal sobresaldrá respecto del otro. El programa usa el algoritmo de celdas enlazadas<sup>164</sup> (“linked cell method”) para la búsqueda de vecinos. Este algoritmo divide al sistema en celdas cúbicas cuyo lado es ligeramente mayor que el radio de corte del potencial, y busca los vecinos de un átomo dentro de la celda en la que éste se encuentra y en las contiguas a esta celda. La ventaja principal que presenta este método es que es más rápido que el algoritmo de Verlet<sup>164</sup> implementado en versiones anteriores de MD-TOPS. Recordemos que, en este último algoritmo, la búsqueda de vecinos se hacía por comparación de las distancias atómicas con todos los átomos del sistema. El método de celdas enlazadas permite simular condiciones de contorno libres, fijas y periódicas. Sin embargo, los dos cristales que forman una interfase tendrán en general diferentes parámetros de red, y las condiciones periódicas no serán aplicables. El programa además se halla optimizado temporalmente para seguir sólo a aquellos átomos cuya fuerza o velocidad supera un cierto valor mínimo, generalmente del orden de  $10^{-5} \text{ eV}/\text{\AA}$  para la fuerza y de  $10^{-8} \text{ \AA}/\tau$  para la velocidad. El orden de magnitud de estos valores es equiparable al error que se comete al calcular dichas magnitudes. En la Fig. 26 mostramos el diagrama de flujo del código MD-TOPS multicapas. El esquema general de este código es el siguiente:

1º) El programa comienza con la lectura de los parámetros que configuran el sistema. Se especifica el número de multicapas, su composición (Cu, Ni, Pd, Au ó Ag), sus dimensiones en número de celdas unitarias en las tres direcciones espaciales, y su orientación cristalográfica ( $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  ó  $\langle 111 \rangle$ ). También se deben indicar las condiciones de contorno, si se debe utilizar un baño térmico o el amortiguamiento y en qué tiempos debe hacerse, y el potencial que debemos utilizar, potencial que será función de los elementos constituyentes.

2º) Se generan los diferentes cristales de acuerdo con la estructura del sistema especificada anteriormente.

3º) Se implementan sobre el sistema las condiciones físicas de la simulación: condiciones de contorno (fijas, periódicas o libres), velocidad inicial de los átomos, defectos existentes (vacantes o intersticiales), y átomos que van a actuar como baño térmico si lo hubiese.

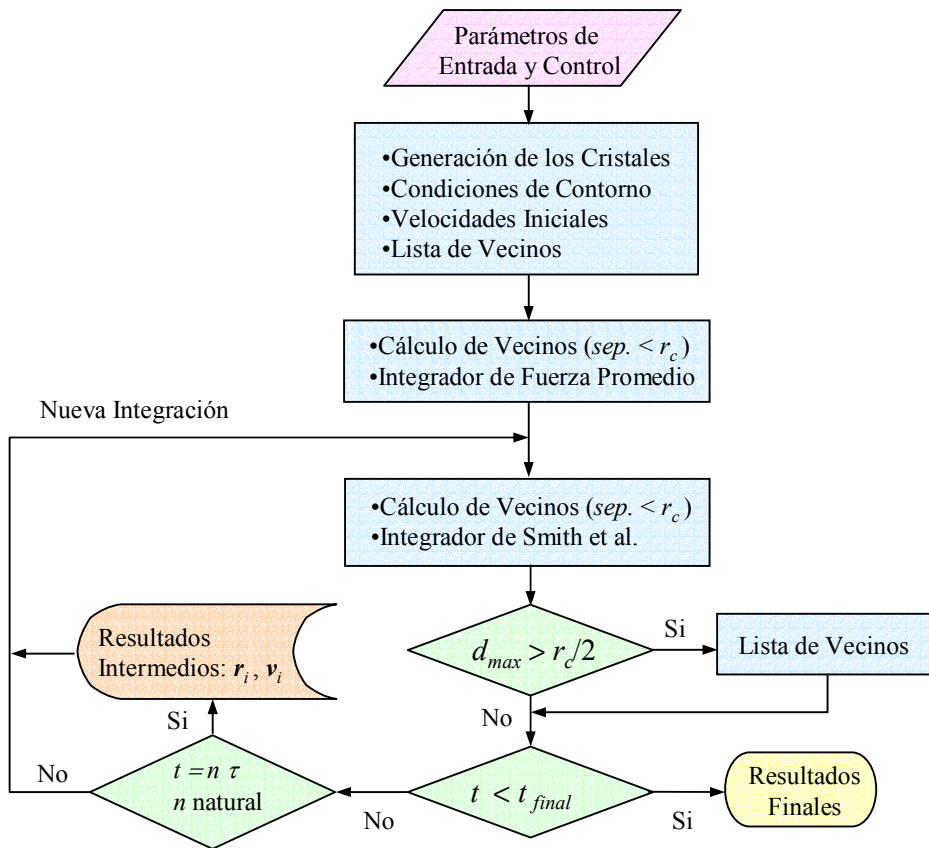


Fig. 26. Organigrama principal del código MD-TOPS Multicapas.

4º) Se confecciona una lista de vecinos para cada átomo mediante el algoritmo de celdas enlazadas. La actualización de esta lista de vecinos se halla sujeta al desplazamiento de los átomos.

5º) Se seleccionan los átomos que van a ser seguidos en función de que superen el umbral de velocidad o fuerza aplicada sobre ellos. Este procedimiento reduce el tiempo de cálculo al tener que integrar las ecuaciones de movimiento sólo para estos átomos.

6º) A partir de la lista de vecinos, para cada átomo se obtienen aquellos cuya distancia sea inferior al radio de corte,  $r_c$ , y que, por tanto, contribuyen a la fuerza y a la energía. Se calcula la energía cinética y la energía potencial del sistema. Se determina la velocidad y la fuerza máximas para estimar el primer intervalo temporal de integración. La primera integración se hace mediante el algoritmo de fuerza promedio<sup>160</sup>.

7º) Los siguientes pasos de integración se efectúan con el algoritmo de Smith y Harrison Jr<sup>161</sup>. De esta manera obtenemos la evolución temporal del sistema, esto es, las posiciones y velocidades de los átomos en sucesivos instantes de tiempo. También se calcula la energía, la entalpía y la presión del sistema en esos instantes. Cada cierto tiempo del periodo de simulación, en general un múltiplo de  $\tau$ , se almacenan las posiciones y velocidades de las partículas, para caso de interrumpirse la simulación no tener necesidad de comenzarla desde el principio. En cada paso de integración se seleccionan los átomos cuya velocidad o fuerza superan el valor mínimo de ambas magnitudes, de manera que sólo se resuelven las ecuaciones de movimiento para éstos. También, en cada paso, se calculan los vecinos que se hallan a una distancia inferior al radio de corte usando la lista de vecinos. Esta lista se actualiza cuando las partículas sufren desplazamientos tales que empiezan a cambiar los vecinos de su entorno. En cada paso de tiempo se obtiene el desplazamiento máximo de una partícula, desplazamiento que se va acumulando. El nuevo cálculo de la lista de vecinos se hace cuando este valor, al que hemos llamado  $d_{max}$ , excede la mitad del radio de corte.

## 5.4. Código AGC

Este código permite minimizar la energía potencial de un sistema de partículas utilizando condiciones de contorno fijas, periódicas o libres. El hecho de minimizar la energía potencial implica hacer cero la fuerza sobre las partículas del sistema. De esta manera el problema de minimización se podría convertir en un problema de resolución de un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. La minimización de la energía en nuestro código se realiza mediante un método de minimización de funciones  $N$ -dimensionales del tipo gradiente conjugado<sup>191</sup>.

En el apartado 14.2 correspondiente al índice, hemos realizado una explicación más extensa de los distintos procedimientos existentes para la minimización de una función  $f$  de varias variables  $\mathbf{x}$ , con y sin conocimiento de su gradiente  $\nabla f(\mathbf{P}_i)$ , siendo  $\mathbf{P}_i$  un punto del espacio  $N$  dimensional. En el problema que nos ocupa la función  $f$  que minimizamos es la energía potencial del sistema de partículas  $E_p$ . El vector  $\mathbf{x}$  respecto del cual la energía debe ser mínima está formado por las coordenadas  $(x_i, y_i, z_i)$  de todas las partículas del sistema cuya posición puede modificarse. El gradiente de  $f$  son las componentes  $x, y$  y  $z$  de la fuerza sobre todas las partículas  $(F_{xi}, F_{yi}, F_{zi})$  cambiadas de signo.

El programa de minimización AGC minimiza la energía potencial de sólidos cristalinos modificando las coordenadas de los átomos cuyo movimiento está permitido. Este código tiene el mismo



esquema o estructura que el programa MD-TOPS multicapas. La única diferencia es que la parte en la que se aplica el algoritmo de resolución de las ecuaciones de Newton se ha sustituido por un algoritmo tipo gradiente conjugado.

En la Fig. 27 hemos representado el algoritmo del programa. Éste se inicia con la lectura de la ficha del sistema. Continúa con la generación de los cristales, el establecimiento de las condiciones de contorno, y el cálculo de la lista de vecinos. El sistema sólo se genera a partir de los datos de la ficha, si a priori no se dispone de un fichero con las posiciones de los átomos del sistema. A partir de la lista de vecinos se procede al cálculo de vecinos, es decir, para cada átomo se seleccionan aquellos cuya distancia es inferior al radio de corte,  $r_c$ , que son los que contribuyen a la energía y a la fuerza. El algoritmo del gradiente conjugado, conforme se ejecuta, va modificando las posiciones de los átomos. Al igual que ocurría en el programa de dinámica molecular MD-TOPS, cuando el desplazamiento de los átomos supera un determinado valor se hace necesaria la actualización de la lista de vecinos. Dada la rapidez de ejecución del método de gradiente conjugado frente a la técnica de dinámica molecular, no es necesario almacenar resultados intermedios para reiniciar la simulación. Cuando se logra alcanzar un criterio de mínimo razonablemente bueno, el algoritmo deja de ejecutarse, y se procede a salvar los resultados; es decir, a escribir las posiciones de los átomos que minimizan la energía potencial del sistema.

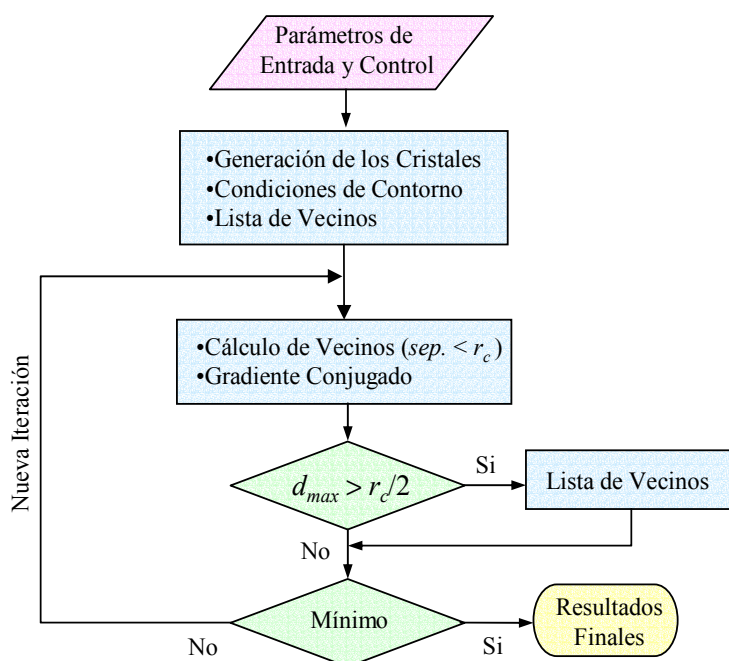


Fig. 27. Organigrama del código AGC de minimización energética por la técnica del gradiente conjugado.

## 6. RESUMEN

En la primera parte de esta tesis hemos discutido los *FUNDAMENTOS* teóricos, ya sean analíticos o de simulación, que nos han servido para obtener una serie de resultados de carácter aplicado concernientes al mezclado atómico y a la discontinuidad entre diferentes materiales cristalinos.

En la *Introducción* hicimos un pequeño compendio de distintos aspectos relacionados con el bombardeo iónico de sólidos y con la estructura de interfases, aspectos en torno a los cuales ha girado el desarrollo de esta tesis. En dicho capítulo presentamos un breve desarrollo histórico del bombardeo iónico, realizamos la descripción física tanto del bombardeo como de la estructura de una interfase metálica, y mostramos las aplicaciones más interesantes que se extraen de estos procesos y sistemas. En el segundo capítulo, analizamos diferentes *Potenciales de Interacción*. Estos potenciales son la base de modelos analíticos y de simulación, puesto que modelan el comportamiento de los sólidos y, más en concreto, de sus componentes, los átomos, de tal manera que el sistema debe satisfacer una serie de propiedades macroscópicas. Bajo el epígrafe *Modelos Analíticos* discutimos un conjunto de modelos relacionados con el transporte y recolocación de partículas en un sólido bajo bombardeo iónico. En primer lugar, desarrollamos brevemente la teoría analítica de frenado de iones en la materia, ya sea por colisiones con otros iones (elásticas), como por colisiones electrónicas (inelásticas). Acabamos el capítulo derivando la ecuación de balance, que es el modelo analítico de carácter unidimensional más apropiado para tratar el problema de la implantación, la eyección y el mezclado en sólidos

multicomponentes. Como complemento de los modelos analíticos discutimos, en el siguiente capítulo, los *Modelos de Simulación*. El primero de ellos fue la BCA, modelo que se halla enfocado al estudio del bombardeo iónico de cualquier tipo de sólidos; el segundo fue la dinámica molecular, que cuenta con muchas más aplicaciones dentro de la Física del Estado Sólido, además del propio estudio del bombardeo iónico. Finalmente, en el capítulo *Códigos Numéricos*, describimos los códigos desarrollados por el autor de esta tesis. Estos códigos son, o bien la implementación práctica de modelos de simulación, o bien la resolución numérica de modelos analíticos.

*En resumen, hemos analizado, clasificado y aplicado un amplio, a la vez que importante, conjunto de conocimientos pertenecientes a la Física del Estado Sólido con la esperanza de que este estudio sea un grano de arena más dentro del desarrollo y progreso de la Humanidad.*

# 2ª PARTE:

# APLICACIONES



## 7. INTRODUCCIÓN

Los primeros capítulos de esta parte de la tesis titulada APLICACIONES se hallan dedicados al estudio de distintos *procesos de mezclado inducidos por bombardeo iónico*. El mezclado atómico es uno de los procesos más difíciles de abordar debido a las condiciones necesarias para que se produzca. Partiendo de la base que todo nuestro interés se centra en materiales poliatómicos, nos encontramos que para tener fenómenos claramente observables de mezclado se necesitan dosis de bombardeo del orden de  $10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>, es decir, dos órdenes de magnitud superior al de un experimento típico de implantación iónica. Por tanto, a la hora de predecir teóricamente los procesos colisionales inducidos por bombardeo iónico en un material multicomponente encontramos complejos efectos balísticos, además de los efectos termodinámicos que a veces también juegan un importante papel.

La posibilidad de disponer de una herramienta teórica fiable para poder describir los cambios de composición inducidos por el bombardeo con iones de un sólido es un importante avance en el desarrollo de todas las técnicas y aplicaciones experimentales. Dentro de este grupo de herramientas teóricas se encuentran las técnicas de simulación, y en especial, los códigos desarrollados por el autor, MC-TOPS poliatómico-dinámico y TOPSTUI; códigos que se han utilizado para describir distintos efectos de mezclado. El primero de estos efectos es el de *recolocación atómica preferencial*. En este caso nos interesará saber como se recolocan los átomos en un blanco constituido por elementos de masa muy diferente que se hallan en la misma proporción, es decir, cómo cambia su concentración tras el

bombardeo. Otros procesos de mezclado en los que estamos interesados son aquellos que se producen en una interfase. Los cambios de composición inducidos por haces de iones en estructuras multicapa constituyen hoy en día un método muy utilizado para la fabricación de láminas superficiales de diferente composición y, por tanto, con diferentes propiedades. En nuestro caso, estudiaremos desde el punto de vista colisional *el mezclado atómico en bicapas y multicapas*. Nos interesará saber de qué variables depende el mezclado para poder crear modelos que den valores de velocidad de mezclado próximos a resultados experimentales.

También hemos tratado de inferir diferentes propiedades relativas a la *estructura de red de interfases metálicas*. Para ello se ha utilizado una herramienta más potente y precisa como es la dinámica molecular, y se han empleado diferentes potenciales empíricos que modelan las propiedades principales de sólidos metálicos puros y sus aleaciones. Los códigos de dinámica molecular (MD-TOPS multicapas) y de minimización energética (AGC), desarrollados por el autor, han sido nuestra herramienta de trabajo. Si bien la dinámica molecular es un procedimiento más exacto, lo hace a costa de particularizar su estudio para sistemas muy concretos. Por este motivo los resultados obtenidos se aplican a sistemas muy particulares. El mejor conocimiento de las propiedades de las interfases metálicas tiene aplicaciones tecnológicas inmediatas, ya sea en el desarrollo de dispositivos acoplados magnéticamente como en la fabricación de circuitos integrados.

A modo de resumen diremos que nuestro interés inicial por los procesos asociados al bombardeo iónico de sólidos poliatómicos nos llevó a estudiar fenómenos como la recolocación preferencial (cap. 8), o el mezclado en multicapas (cap. 9). Los complejos procesos presentes en este último tipo de sistemas hicieron que realizásemos un análisis exhaustivo de los fenómenos que tienen lugar en una interfase (cap. 10). Las discrepancias existentes entre las predicciones de los modelos Monte Carlo BCA y los valores experimentales nos llevaron a realizar una serie de modificaciones en estos modelos para lograr un mejor ajuste entre ambos (cap. 11). El avance en los sistemas de procesamiento hizo que nos planteáramos, como primer paso, la caracterización de interfases mediante técnicas más precisas como la dinámica molecular (cap. 12), para en un futuro poder abordar el estudio de los efectos asociados a su bombardeo.

## 8. RECOLOCACIÓN ATÓMICA PREFERENCIAL

En este capítulo, analizamos el efecto de la recolocación atómica preferencial o implantación preferencial de átomos recolocados en el bombardeo de un sólido multicomponente a baja y a alta dosis. En un blanco formado por dos especies de distinta masa atómica que se hallan en la misma concentración discutiremos cuál de ellas se recoloca a mayor profundidad.

### 8.1. Introducción

Distintos grupos de investigación han obtenido resultados contradictorios relativos al fenómeno de la recolocación atómica preferencial. Cálculos analíticos<sup>192-194</sup> obtenidos utilizando estimaciones simplificadas en ecuaciones de transporte apuntan a que debe ser la especie más ligera la que se implante preferencialmente, es decir, a mayor profundidad. Por otra parte, resultados experimentales<sup>195</sup>, algunos de ellos realizados sobre marcadores<sup>196-198</sup>, han encontrado implantación preferencial de la especie más pesada. Otros resultados experimentales sobre compuestos<sup>199</sup>, y más recientes sobre bicapas<sup>200</sup>, concluyen el desplazamiento preferencial de la especie más ligera. Las simulaciones por ordenador también han llegado a diferentes resultados. Roush et al.<sup>26</sup> usando el código EVOLVE, Goktepe et al.<sup>201</sup> aplicando el programa MARLOWE, y Konoplev y Gras-Martí<sup>202</sup>



con el código DYNA han obtenido que la especie más pesada se implanta preferencialmente, es decir, a mayor profundidad existe un enriquecimiento de la especie más pesada. Por su parte, Möller y Eckstein<sup>203</sup> con su código TRIDYN, y Chou y Ghoniem<sup>204</sup> con el código TRIPOS han predicho implantación preferencial de la especie más ligera.

## 8.2. Análisis Teórico

Sigmund<sup>205</sup> intentó explicar el origen de las discrepancias en el tema de la implantación preferencial. Para ello razonó que el origen de las mismas debía mostrarse ya en el límite de baja dosis. De esta manera, para un potencial del tipo ley potencia  $V(r) \propto r^{-1/m}$  obtuvo que la profundidad de recolocación media por átomo  $R$  satisfacía la expresión:

$$[117] \quad \frac{\Delta R}{R} = B \frac{\Delta M}{M}$$

donde  $M$  es la masa atómica promediada de las especies del blanco,  $\Delta M$  es la desviación de la masa de una especie dada respecto del promedio de todas las especies, y  $\Delta R$  es la desviación de la profundidad de implantación media de una especie dada respecto del promedio de todas las especies. El coeficiente  $B$  tiene una dependencia abrupta del exponente  $m$ , cambiando su signo desde un valor negativo a un valor positivo en  $m=0.25$ . Dado que  $m$  depende de la energía de la partícula en movimiento, y ésta es diferente para distintos potenciales, Sigmund sugirió que la principal razón para la discrepancia entre los diferentes códigos era la elección de los potenciales interatómicos (Kr-C en TRIDYN, Molière en EVOLVE y MARLOWE, y la aproximación ley potencia del potencial de Thomas-Fermi en TRIPOS). Sin embargo, este razonamiento sólo es válido si las hipótesis de la BCA son admisibles para estudiar este tipo de fenómenos. Si la forma del potencial interatómico en la región de grandes distancias entre partículas (o, equivalentemente, bajas energías de interacción,  $m < 0.25$ ) es de primaria importancia y controla incluso aspectos cualitativos de los fenómenos de recolocación, el uso de potenciales universales (Kr-C, Molière, ZBL, etc.) empieza a ser al menos cuestionable. Incluso se podría afirmar que la BCA es inaplicable para este tipo de estudios, puesto que los efectos de la interacción de muchos cuerpos se hacen significativos a bajas energías<sup>206</sup>. El hecho de que los procesos de recolocación estén determinados por procesos de baja energía puede hacer que los modelos de los códigos BCA influyan cuantitativamente e incluso cualitativamente en el resultado de algunas simulaciones.

### 8.3. Predicciones de MC-TOPS

Vamos a utilizar el código MC-TOPS<sup>182</sup> poliatómico-dinámico para predecir cambios composicionales en un sólido de  $\text{Lu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ . Este sistema ha sido elegido previamente para el estudio de la recolocación atómica preferencial<sup>201-204</sup>, ya que, el Lu y el Fe tienen la misma entalpía de sublimación ( $4.3 \text{ eV}$ ), con lo cual cualquier cambio de composición debería asociarse sólo a la diferencia de masa de sus constituyentes. Los volúmenes atómicos de las especies del blanco se calcularon a partir de las densidades de los componentes puros. Con objeto de comparar las predicciones de nuestro código con las de otros códigos Monte Carlo, tomamos los mismos valores para las energías características del blanco que se escogieron en los trabajos realizados con dichos códigos<sup>201,202</sup>. Así, la energía de desplazamiento  $E_d$  y de corte  $E_c$  de ambas especies fue de  $17 \text{ eV}$ , y la energía de enlace  $E_b$  de  $0 \text{ eV}$ . El espesor inicial de las capas que discretizan el sólido era igual a  $10 \text{ \AA}$ .

De acuerdo con el trabajo de Konoplev y Gras-Martí<sup>202</sup>, las predicciones fundamentales de la teoría analítica de Sigmund, y algunas simplificaciones implícitas en ella, no son corroboradas por los resultados de los códigos de simulación. No se cumple, por ejemplo, la aseveración de que la característica esencial en el proceso de recolocación preferencial es la interacción con primarios. Los modelos de simulación BCA confirman el hecho contrastado<sup>207</sup> de que, la interacción con primarios (mezclado por retroimplantación) es la mitad del mezclado de cascada. Tampoco se corrobora que el enriquecimiento o empobrecimiento de la especie más pesada a mayor profundidad se pueda atribuir al uso de diferentes potenciales de interacción. Ambos autores concluyen que los resultados de los códigos de simulación, en el caso de la recolocación preferencial, se hallan directamente influenciados por la forma de elegir la especie blanco de la colisión<sup>208</sup>, que a su vez determina principalmente el número de átomos desplazados de una y otra especie. De hecho, estos autores anteponen la influencia del número de átomos desplazados al efecto debido al diferente rango de estos átomos.

Para cuantificar la recolocación atómica preferencial calculamos la diferencia entre la densidad neta, por unidad de longitud, de átomos recolocados de Lu,  $NRD(\text{Lu})$ , menos la densidad neta, por unidad de longitud, de átomos recolocados de Fe,  $NRD(\text{Fe})$ , en función de la profundidad. En concreto, esta densidad ( $NRD$ ) se calcula restando el número de átomos que se detienen en una determinada capa menos los que se van de ella, y normalizando a su anchura. En la Fig. 28 se comparan los resultados de la recolocación atómica preferencial obtenidos con nuestro código con los obtenidos con otros dos códigos Monte Carlo: DYNA<sup>202</sup> y TRIDYN<sup>203</sup> para el caso específico del bombardeo de un sólido de  $\text{Lu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$  con Ar a  $5 \text{ keV}$ . En esta simulación cada ion se situó inicialmente a  $50 \text{ \AA}$  de profundidad en el blanco

para evitar la influencia de la eyección en los procesos de recolocación, y para tener sólo efectos de transporte colisional.

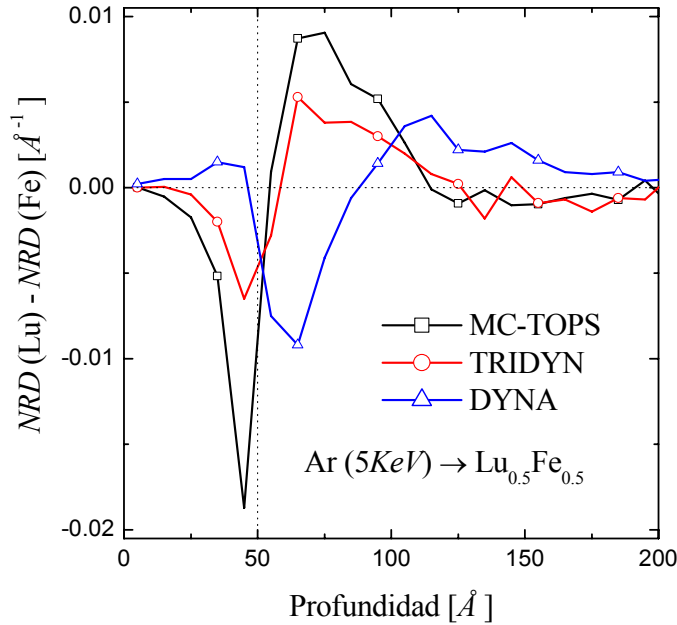


Fig. 28. Diferencia de densidades de átomos recolocados de Lu y de Fe en el bombardeo de Ar a 5 keV sobre  $\text{Lu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$  a dosis nula. Para evitar efectos superficiales, el bombardeo se inició a la profundidad de 50 Å (línea vertical a trazos).

En la Fig. 28 se observa que los resultados de MC-TOPS son análogos cualitativamente a los de TRIDYN, debido fundamentalmente a que la elección de la especie blanco en la colisión es similar numéricamente en los dos códigos. Expliquemos más en detalle como se realiza esta elección en los tres códigos. La probabilidad de que un átomo de la especie  $i$  colisione con uno de la especie  $j$ , en el código DYNA, es proporcional a la fracción atómica en volumen de esa especie en la capa  $k$ ,  $N_{j,k}V_j$ ; en el código TRIDYN, a la densidad atómica de esa especie en dicha capa  $N_{j,k}$ ; y en nuestro código MC-TOPS es proporcional al producto de la densidad por la sección eficaz de colisión entre la especie  $i$  y la especie  $j$  en la región  $r$  donde se encuentra dicha capa  $N_{j,k}\sigma_{ij,r}$  (véase apartado 5.1.1). Debido a la similitud en las secciones eficaces de colisión con un átomo de Lu y con uno de Fe, encontramos que nuestra elección es muy parecida a la del código TRIDYN. Para colisiones con Fe, las secciones eficaces toman un valor del orden de  $\pi 1.52^2 \text{ Å}^2$ , y para colisiones con Lu del orden de  $\pi 1.63^2 \text{ Å}^2$  (véase Fig. 18).

Como señaló Sigmund<sup>205</sup>, la evolución con la dosis debe confirmar la tendencia encontrada en el límite de baja dosis. En la Fig. 29 se representan los perfiles de concentración atómica obtenidos dinámicamente para una dosis de  $10^{16} \text{ iones/cm}^2$ . En este caso, el bombardeo ya no se inicia a una

profundidad de 50 Å, sino en la superficie del sólido. En la figura se observa un enriquecimiento en las capas adyacentes a la superficie de la especie más pesada como consecuencia de un mayor “sputtering” de la especie más ligera y de la recolocación preferencial también de esa especie. Estos resultados, por tanto, reflejan la misma tendencia apuntada en la Fig. 28 en el límite de baja dosis.

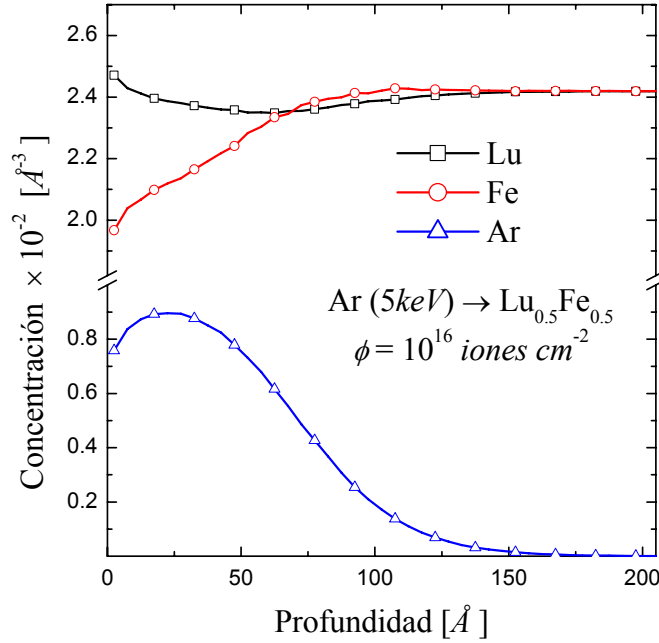


Fig. 29. Concentraciones atómicas de Lu, Fe y Ar tras una dosis  $\phi=10^{16} \text{ cm}^{-2}$  en el bombardeo de  $\text{Lu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$  con Ar a 5 keV.

El vaciamiento del componente más ligero cerca de la superficie para sistemas donde las diferencias de masa dominan los cambios de composición se haya de acuerdo con aproximaciones analíticas<sup>57,209</sup>. De hecho en sistemas de isótopos tanto la implantación como el sputtering son preferenciales en la especie más ligera<sup>210</sup>, y por tanto, ambos efectos compiten en el mismo sentido. TRIDYN<sup>203</sup> también predice un vaciamiento del componente más ligero en la superficie. Además, en la simulación con TRIDYN la profundidad de vaciamiento es aproximadamente igual al rango proyectado medio de los iones incidentes, y la erosión de la superficie es de 10 nm para una dosis de  $4 \cdot 10^{16} \text{ iones/cm}^2$ . En nuestra simulación (Fig. 29), se verifican estos resultados, así se observa como la profundidad de vaciamiento abarca una región ligeramente mayor que el máximo de la concentración de Ar, y la recesión superficial es de 2.95 nm para una dosis de  $10^{16} \text{ iones/cm}^2$ . Por el contrario, las simulaciones de Roush et al.<sup>211</sup> muestran un resultado esencialmente diferente, puesto que la superficie se enriquece del componente más ligero. Por tanto, los diferentes modelos de los códigos Monte Carlo (MC) pueden dar lugar también a variaciones drásticas en los perfiles de concentración en su evolución con la dosis.

## 8.4. Conclusiones

Se ha utilizado el programa Monte Carlo MC-TOPS poliatómico-dinámico basado en la aproximación de colisión binaria para estudiar el proceso de la recolocación atómica preferencial a baja y a alta dosis. El aspecto más significativo de nuestros resultados ha sido comparar las predicciones de nuestro código con las de otros códigos, y verificar la coherencia de sus predicciones en este fenómeno físico. Así se ha constatado como nuestro código da lugar a resultados muy parecidos a los del código TRIDYN, dada la similitud que existe entre los modelos de ambos. Los dos códigos predicen la recolocación preferencial de la especie más ligera, es decir, el sólido se enriquece en profundidad en esta especie. La controversia entre diferentes grupos de investigación en la predicción de resultados sobre este fenómeno se justifica porque los procesos de recolocación preferencial son procesos determinados fundamentalmente por el movimiento de partículas de baja energía, régimen en el cual la BCA se halla próxima a sus límites de validez como modelo físico.

## 9. MEZCLADO EN MULTICAPAS

El proceso de mezclado por haces de iones se ha utilizado en los últimos años para la formación de fases<sup>212</sup> en estructuras superficiales de cualquier composición estequiométrica y, por tanto, con unas determinadas propiedades físico-mecánicas, mediante bombardeo de sistemas multicapa<sup>213,214</sup>. Experimentos de mezclado realizados en materiales bicapa y en estructuras multicapa<sup>215-217</sup> han mostrado que la velocidad de mezclado depende de la masa y de la energía del ion incidente y, desde el punto de vista microscópico, esta velocidad se halla relacionada con la densidad de energía depositada por el ion en colisiones nucleares.

Queda mucho por investigar para llegar a comprender los detalles del mezclado colisional, su magnitud y dependencia de los parámetros del sistema bombardeado. En este capítulo realizamos un estudio del proceso de mezclado colisional en estructuras multicapa<sup>183,184</sup>. La cuantificación del mezclado colisional en estos sistemas se ha hecho, por un lado, mediante el cálculo de la velocidad de mezclado y, por otro, mediante la determinación de la longitud del material bombardeado que se haya en un determinado rango de concentración en torno a la composición que tendría el material si se hallase homogéneamente mezclado. Nuestro objetivo es relacionar ambas magnitudes con distintos parámetros característicos de las especies atómicas que constituyen el sistema, así como con otros factores como la energía depositada por el ion en las colisiones, el número de átomos desplazados de unas capas a otras, o la propia estructura de las multicapas.

Para analizar los cambios de composición inducidos por bombardeo iónico en estructuras multicapa se ha utilizado el código TOPSTUI, código especialmente diseñado para simular el transporte colisional en blancos poliatómicos. En este código, las secciones eficaces de recolocación se calculan por medio de simulaciones Monte Carlo, y se introducen en la ecuación integro-diferencial de balance que se resuelve numéricamente. Esta ecuación modela los procesos de mezclado, “sputtering”, implantación y relajación, y permite obtener la dependencia en profundidad de la concentración de cada elemento constituyente del blanco para distintas dosis.

## 9.1. Estructuras Multicapa

El interés actual en aleaciones conductoras y magnéticas compuestas de Fe y otro metal X (FeX) nos ha llevado a estudiar el bombardeo de sistemas multicapa Fe/X. En nuestro caso consideraremos sistemas que alternan capas de Fe con capas de Zr, Ni ó Al con el fin de considerar un segundo componente cuya masa pueda ser mayor y menor que el Fe, y que a su vez pueda presentar diferente volumen atómico. En este capítulo, analizamos la composición en profundidad de estos sistemas en función de la dosis cuando se bombardean con un gas noble. También será tenido en cuenta el efecto del espesor de las capas. Se ha investigado especialmente la distorsión de los perfiles de concentración en las interfases, y la anchura de las regiones que alcanzan la *composición nominal*, es decir, la composición del material si éste se hallase homogéneamente mezclado. También es interesante conocer la dependencia de estas magnitudes con la energía nuclear depositada y con los volúmenes efectivos de los componentes.

Nuestro interés por clarificar el mezclado en este tipo de estructuras se halla motivado por la utilidad que se ha hecho de las mismas en los últimos años. Los sistemas amorfos de FeZr ( $\text{Fe}_x\text{Zr}_{1-x}$ ) son interesantes puesto que sus propiedades magnéticas varían con el contenido en Fe. Son ferromagnéticos en aleaciones amorfas ricas en Fe y, paramagnéticos y superconductores en aleaciones ricas en Zr<sup>218,219</sup>. En este sistema se verifica que el mezclado es fundamentalmente balístico dado que las predicciones del modelo de cascada de colisión binaria<sup>56,57</sup> son las que mejor se ajustan a los resultados experimentales<sup>220</sup>. Las aleaciones de FeNi ( $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ) en el rango de composición del 30% al 50% de Ni se han investigado extensamente, en particular debido al efecto Invar<sup>221</sup>. Por otra parte, el Al se usa para formar capas conductoras en circuitos integrados porque es barato, fácil de evaporar, y tiene baja resistividad. Sin embargo, su adhesión a varios sustratos es sólo moderadamente buena, de ahí que para reforzarla sea

bastante común usar una capa muy delgada de Cr como estructura sándwich entre el Al y el sustrato<sup>222,223</sup>.

Los sistemas multicapas que hemos utilizado están formados por estructuras periódicas de dos capas, una capa de Fe y otra de otro metal X, repitiéndose estas dos capas hasta el infinito. La suma de las anchuras de estas dos capas es lo que llamaremos su *longitud periódica*<sup>220</sup>,  $\Lambda = d(\text{Fe}) + d(\text{X})$  siendo  $d(\text{Fe})$  el espesor de la capa de Fe, y  $d(\text{X})$  el espesor de la capa del otro material. La superficie del material será siempre la capa de Fe. También definiremos la *razón de espesor* de las dos capas como el cociente  $r_d = d(\text{Fe})/d(\text{X})$ . Los sistemas básicos analizados son estructuras multicapas de longitud periódica  $\Lambda = 20 \text{ nm}$  y razones de espesor  $r_d = 1$ . También hemos investigado los efectos de la longitud periódica en el mezclado modificando su valor, así hemos simulado estructuras con  $\Lambda = 4$  y  $8 \text{ nm}$  manteniendo el valor de  $r_d = 1$ . Además, realizamos un estudio más general de la dependencia del mezclado con la estructura multicapa utilizando sistemas  $\Lambda = 6 \text{ nm}$ ,  $r_d = 0.5$  y  $\Lambda = 6 \text{ nm}$ ,  $r_d = 2$ . Todos ellos han sido bombardeados con Kr a  $50 \text{ keV}$  variando la dosis del ion entre 0 y  $10^{16} \text{ iones}\cdot\text{cm}^{-2}$ . El máximo de la distribución de energía depositada para Fe puro se encuentra aproximadamente a  $10 \text{ nm}$  de la superficie. Para evitar la influencia de la energía de desplazamiento en el proceso de mezclado<sup>56,57</sup> tomamos el mismo valor de  $15 \text{ eV}$  para Fe, Zr, Ni y Al. Las energías de enlace, corte y superficial para estas especies se eligieron del orden de  $4 \text{ eV}$ .

	Fe	Zr	Al	Ni
$M [\text{uma}]$	55.85	91.20	26.98	58.71
$\Omega [\text{\AA}^3]$	11.788	23.512	16.590	10.958

Tabla 10. Masas,  $M$ , y volúmenes efectivos,  $\Omega$ , de las especies atómicas constituyentes de las multicapas.

Los parámetros que distinguen a las especies atómicas son las masas y los volúmenes atómicos, estos últimos fueron obtenidos como la inversa de la densidad del material puro. En la Tabla 10 aparecen estas magnitudes para todas las especies constituyentes de los diferentes blancos. En todas las simulaciones, el sólido ha sido dividido en 200 capas, inicialmente del mismo espesor ( $4 \text{ \AA}$ ).



## 9.2. Cuantificación del Mezclado

La Fig. 30 muestra la concentración relativa de Fe para tres dosis diferentes  $\phi=0.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $0.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  y  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  en una estructura multicapa Fe(4nm)/Ni(4nm). Las tres primeras interfases, inicialmente situadas en 4, 8 y 12 nm, son las más afectadas por el bombardeo, apareciendo una gran región con una concentración casi constante cuando crece la dosis. Esta composición corresponde a la concentración nominal.

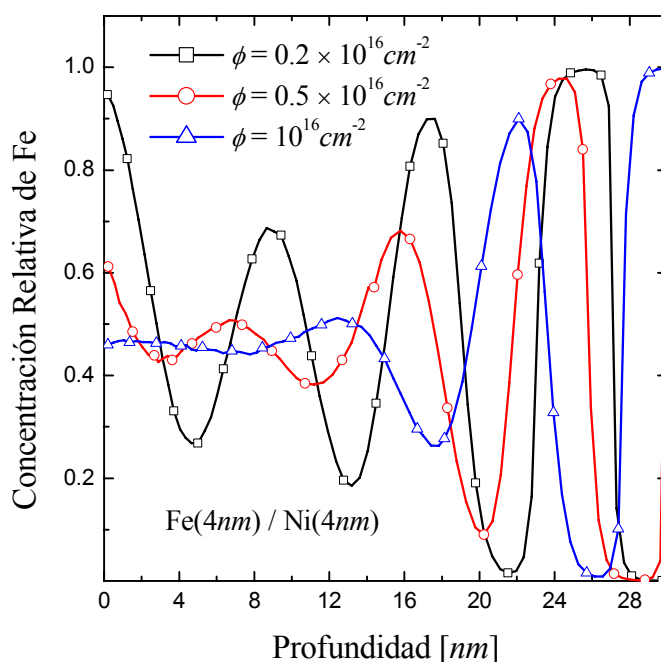


Fig. 30. Concentración relativa de Fe en función de la profundidad en una estructura multicapa Fe(4nm)/Ni(4nm) bombardeada con Kr a 50 keV para tres dosis distintas:  $\phi=0.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $0.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  y  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

Como se muestra en la Fig. 3, los perfiles de concentración inicialmente abruptos en las interfases se suavizan por el efecto del proceso de mezclado. El perfil de concentración en la interfase en una bicapa se puede ajustar a una *función error complementario* ( $\text{erfc}(x/\sqrt{2}\sigma)$ ), ya que, así lo corroboran resultados experimentales y de simulación<sup>224-226</sup>, siendo la varianza  $\sigma^2$  una medida de la anchura de la interfase<sup>56,57</sup>. Obsérvese en la Fig. 31 la concentración relativa de Al a una dosis de  $0.13 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  correspondiente a una bicapa de Al(60nm)/Pd bombardeada con Ar a 80 keV, y su ajuste a una función *erfc*. Las diferencias entre el perfil de concentraciones simulado y la función error complementario son mínimas.

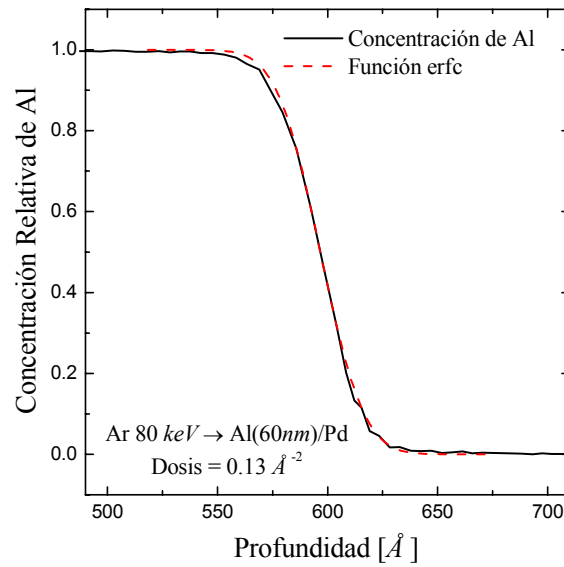


Fig. 31. Concentración relativa de Al en una bicapa de Al(60nm)/Pd bombardeada con Ar a 80 keV para una dosis de  $0.13 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  y su ajuste a una función error complementario.

	Fe/Al	Fe/Zr	Fe/Ni
1ª Interfase			
$v_m [\text{nm}^4]$	0.245	0.31	0.21
$F_D [\text{eV}/\text{\AA}]$	128	138	151
2ª Interfase			
$v_m [\text{nm}^4]$	0.155	0.215	0.045
$F_D [\text{eV}/\text{\AA}]$	75	51	39
3ª Interfase			
$v_m [\text{nm}^4]$	0.0265	0.021	0.001
$F_D [\text{eV}/\text{\AA}]$	14	13	2.2

Tabla 11. Velocidades de mezclado,  $v_m$ , y energía depositada en la interfase,  $F_D$ , para los sistemas Fe/Zr, Fe/Al y Fe/Ni de  $\Lambda=20 \text{ nm}$  y  $r_d=1$  para bombardeo con Kr a 50 keV.

Para baja dosis, la varianza  $\sigma^2$  tiene una dependencia lineal con la dosis como se predice teóricamente<sup>56,57</sup>, experimentalmente<sup>225</sup> o por simulación<sup>224</sup>. En este régimen lineal, se define la

velocidad de mezclado<sup>227</sup>,  $v_m$ , como la pendiente de la varianza frente a la dosis. Cuanto más estrecha es la longitud periódica  $\Lambda$ , el régimen lineal acaba para dosis más pequeñas. La Fig. 32 muestra las varianzas para las tres primeras interfases de los sistemas  $\Lambda=20\text{ nm}$  y  $r_d=1$ . En esta figura se representan los resultados obtenidos para baja y alta dosis, siendo patente el comportamiento no lineal de  $\sigma^2$  para alta dosis. Los valores de  $v_m$  se calculan en el régimen lineal, y se resumen en la Tabla 11.

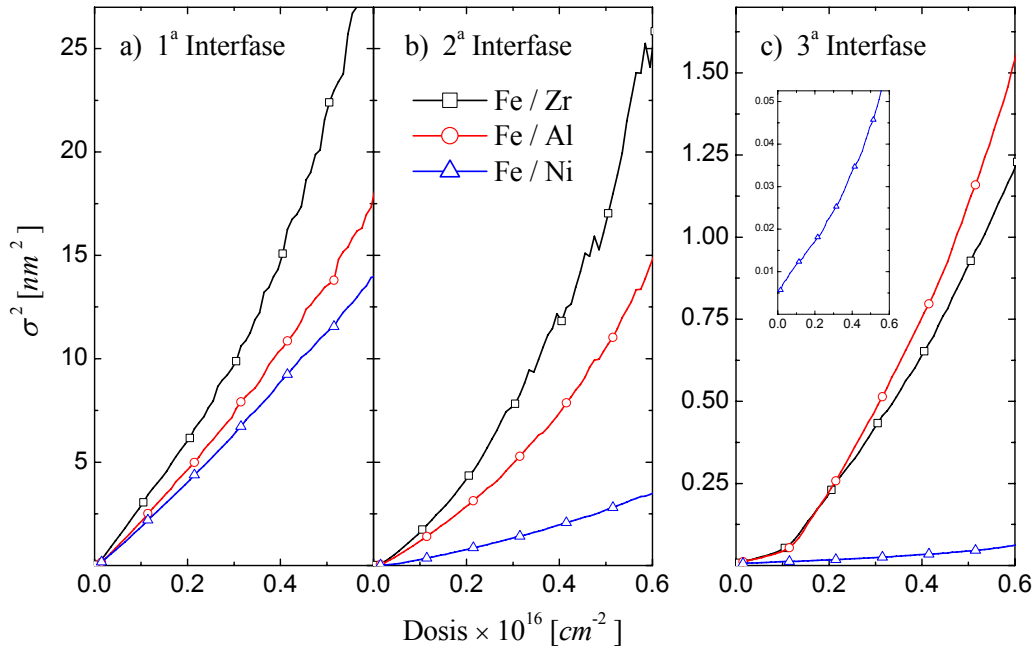


Fig. 32. Varianza  $\sigma^2$  frente a la dosis para la 1ª (a), 2ª (b) y 3ª (c) interfases de los sistemas Fe/Zr, Fe/Al y Fe/Ni con  $\Lambda=20\text{ nm}$  y  $r_d=1$  para bombardeo con Kr a  $50\text{ keV}$ .

En la primera interfase (Fig. 32a), el sistema Fe/Zr presenta la velocidad de mezclado (pendiente de la curva a baja dosis) más alta, seguido del sistema Fe/Al y del Fe/Ni, teniendo este último sistema la curva lineal más extensa. En la segunda interfase, las pendientes se ordenan de la misma manera, y las velocidades de mezclado para el Fe/Zr y Fe/Al son ligeramente más bajas que las correspondientes a la primera interfase; sin embargo, se encuentra una considerable diferencia en el sistema Fe/Ni. En la tercera y cuarta interfases, el orden se altera teniendo la velocidad de mezclado más alta el sistema Fe/Al, seguido del Fe/Zr y del Fe/Ni.

También se calcularon las velocidades de mezclado para las estructuras  $\Lambda=8\text{ nm}$ , utilizando valores mucho más pequeños de la dosis que evitasen una distorsión apreciable de las multicapas. En estos casos, la velocidad de mezclado,  $v_m$ , tiene el valor máximo en la segunda interfase para Fe/Zr y Fe/Ni, mientras que para Fe/Al el máximo aparece por igual en la segunda y tercera interfases. Esto se

puede ver en la Fig. 33 en la que hemos representado la varianza para las 6 primeras interfases de la estructura  $\Lambda=8\text{ nm}$  y  $r_d=1$  para los tres sistemas analizados. En general, son las tres primeras interfases las que presentan mayor mezclado en los tres sistemas. Se observa además que, para una determinada interfase, el mayor mezclado se encuentra en el sistema Fe/Zr (Fig. 33a), seguido del Fe/Al (Fig. 33b), quedando en último lugar el sistema Fe/Ni (Fig. 33c). Estas velocidades de mezclado son más grandes que para los casos de longitud periódica  $\Lambda=20\text{ nm}$ . Para longitudes periódicas más pequeñas  $\Lambda=4\text{ nm}$ , el mezclado es tan rápido que cerca de la superficie aparece una región con la composición nominal para dosis relativamente bajas<sup>220</sup>.

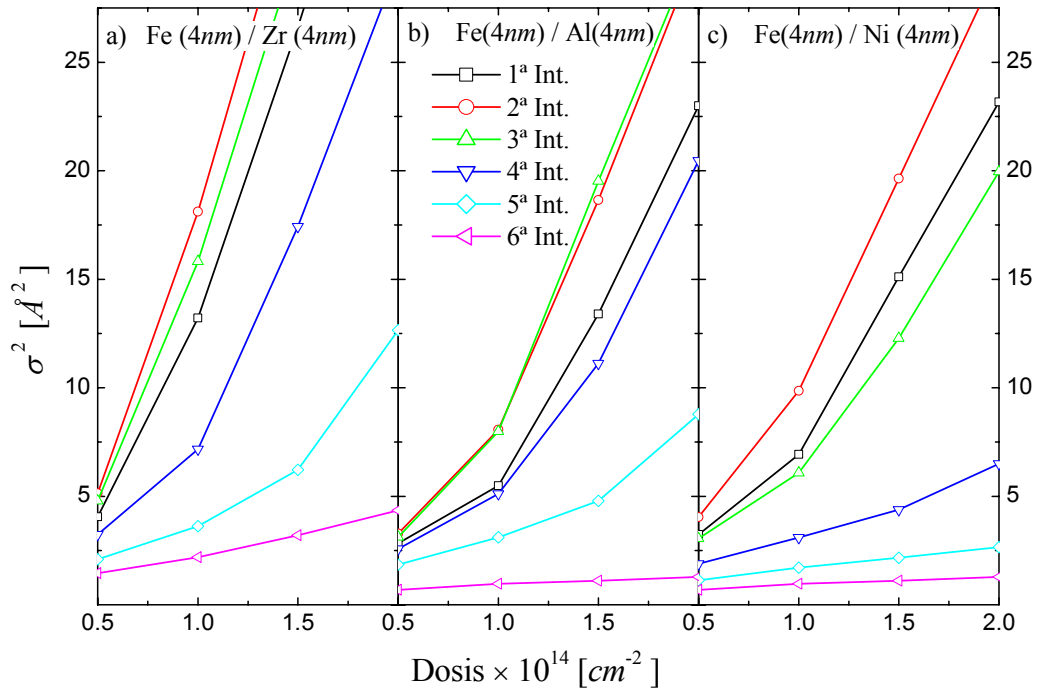


Fig. 33. Varianza  $\sigma^2$  frente a la dosis para las primeras interfases de los sistemas a) Fe/Zr, b) Fe/Al y c) Fe/Ni con  $\Lambda=8\text{ nm}$  y  $r_d=1$ .

Como procedimiento alternativo para medir el mezclado, en especial cuando la aproximación del perfil de concentración a una función error complementario deja de ser válida, tenemos el cálculo de la longitud en profundidad del material que tiene una concentración en un rango en torno a la composición nominal. En la Fig. 34a se dibuja en función de la dosis la suma de los espesores de material,  $W_{NC}$ , con una concentración en un rango de 0.1 en torno a la composición nominal para el caso de Fe/Al en sus distintas longitudes periódicas. Por tanto,  $W_{NC}$  se calcula sumando la anchura de todas las capas en las que se discretiza el blanco cuya concentración está en un intervalo de 0.1 alrededor de la concentración nominal. Para baja dosis, las capas sumadas no son contiguas y sí son regiones pequeñas no conectadas entre sí. Este hecho es más remarcable en el caso  $\Lambda=20\text{ nm}$ . Como queda patente en la Fig.

34a, el mezclado en estructuras con la misma  $r_d$  disminuye con  $\Lambda$ . Además, cuanto más pequeño es el valor de  $\Lambda$ ,  $W_{NC}$  aumenta más deprisa a más baja dosis. Este crecimiento se produce hasta alcanzar un valor o longitud de saturación  $W_s$ . Como se muestra en la Fig. 34b, el valor de saturación es más grande para Fe/Al y Fe/Zr que para Fe/Ni en los sistemas de  $\Lambda=4\text{ nm}$  y  $r_d=1$ . De aquí se concluye que el mezclado del sistema Fe/Ni es menor que en el caso Fe/Al y Fe/Zr, ya que, es menor la longitud del material que alcanza la concentración nominal a la dosis de saturación.

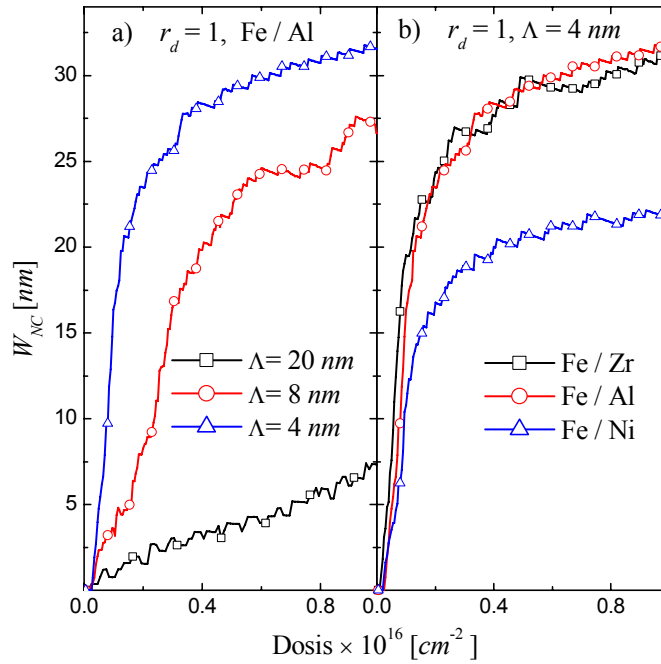


Fig. 34. Suma de los espesores de material con la composición nominal,  $W_{NC}$ , en función de la dosis, a) para distintas longitudes periódicas en Fe/Al, y b) para  $\Lambda=4\text{ nm}$  y  $r_d=1$  en los tres sistemas Fe/Zr, Fe/Al y Fe/Ni.

En la Fig. 35 hemos hecho un compendio de resultados de anchuras  $W_{NC}$  para los tres sistemas y distintas longitudes periódicas y razones de espesor. En ella exponemos la anchura  $W_{NC}$  para los sistemas  $\Lambda=6\text{ nm}$  con  $r_d=0.5$  y 2, y para los sistemas  $\Lambda=4\text{ nm}$ ,  $8\text{ nm}$  y  $10\text{ nm}$  con  $r_d=1$ . Estas gráficas reafirman el resultado antes expuesto de que para  $r_d=1$ , la anchura  $W_{NC}$  disminuye cuando la longitud periódica  $\Lambda$  aumenta. Más interesante es la influencia del factor  $r_d$ . En el caso del Ni es indistinto el valor de  $r_d$ , es decir, da lo mismo la proporción de Ni frente a la proporción de Fe. En el caso del Zr y del Al este factor sí que tiene influencia, así se observa que una misma estructura de  $\Lambda=6\text{ nm}$  con un factor  $r_d=2$  presenta menor mezclado que una estructura con un factor  $r_d=0.5$ , es decir, más Zr (ó Al) que Fe da lugar a un mayor mezclado. Esta regla de comportamiento afecta en mayor medida al Al que al Zr. Así, para Fe/Al, el mezclado del sistema  $\Lambda=6\text{ nm}$ ,  $r_d=0.5$  llega a ser comparable al del sistema  $\Lambda=4\text{ nm}$ ,  $r_d=1$ , y el del sistema  $\Lambda=6\text{ nm}$ ,  $r_d=2$  equiparable al del sistema  $\Lambda=8\text{ nm}$ ,  $r_d=1$ . En la Fig. 35 también se observa como

en estructuras similares el mezclado del sistema Fe/Ni es sustancialmente menor que el de los otros dos sistemas. En los sistemas Fe/Zr y Fe/Al, las diferencias no son tan claras.

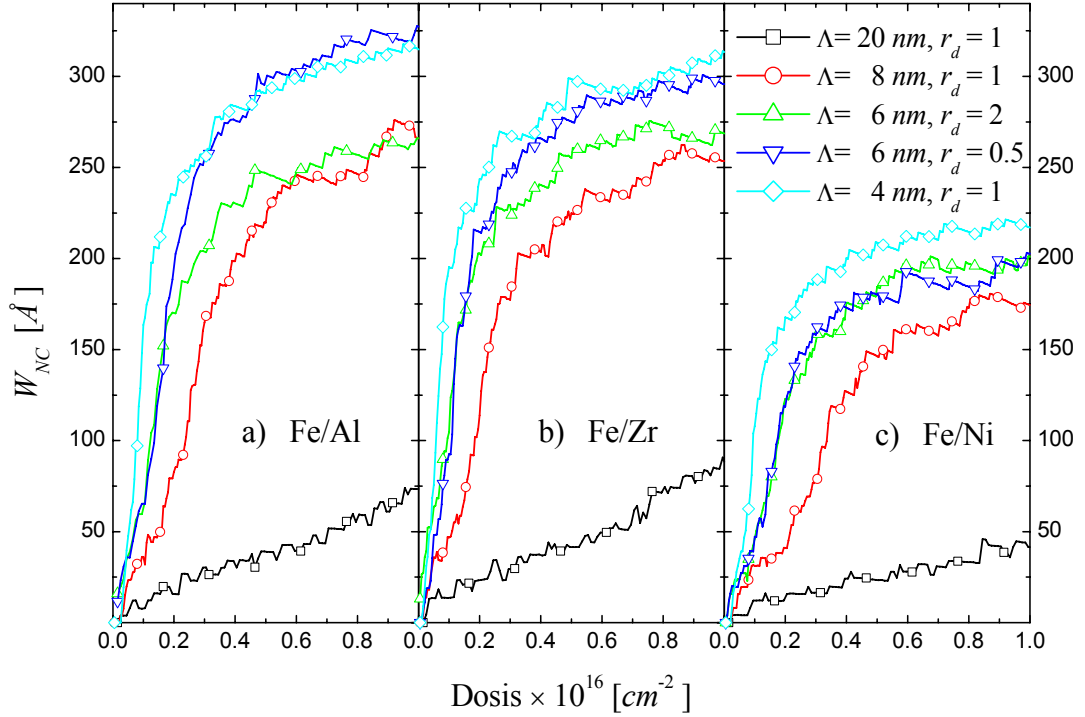


Fig. 35. Suma de los espesores de material con la composición nominal  $W_{NC}$  en función de la dosis para distintas longitudes periódicas  $\Lambda$  y razones de espesor  $r_d$  en los tres sistemas a) Fe/Zr, b) Fe/Al y c) Fe/Ni.

### 9.3. Dependencias del Mezclado

La velocidad de mezclado se encuentra estrechamente relacionada<sup>56,57,228</sup> con la energía media depositada por unidad de longitud en la interfase,  $F_D$ , debido a las colisiones nucleares del ion, la densidad atómica media y las energías características del sólido. En nuestro caso estamos interesados en esclarecer la dependencia del mezclado respecto de las dos primeras magnitudes. Además analizaremos el tránsito de átomos en las interfases y el efecto de la estructura.

### 9.3.1. Energía Depositada

Con el fin de clarificar la dependencia del mezclado con la profundidad, una de las magnitudes que se debe considerar es la energía nuclear depositada por el ion<sup>56,57,228</sup>. La Tabla 11 expone los valores de la energía depositada en las tres interfases,  $F_D$ , para los tres sistemas Fe/Al, Fe/Zr y Fe/Ni con  $\Lambda=20$  nm y  $r_d=1$ . Estos resultados, y los obtenidos para el sistema  $\Lambda=8$  nm, muestran que cuanto mayor es la energía depositada en la interfase, mayor es la velocidad de mezclado. Como mencionamos anteriormente, el máximo de la distribución de energía en Fe puro se encuentra aproximadamente en 10 nm, de forma que se esperan distribuciones similares en la primera capa para las estructuras Fe(10nm)/X(10nm). En el resto de las capas, estas distribuciones se verán modificadas por los procesos de mezclado. En la Fig. 36 aparece la distribución en profundidad de la energía nuclear depositada (por unidad de longitud) para una dosis,  $\phi=0.2 \cdot 10^{16}$  iones $\cdot$ cm $^{-2}$ , en la cual el material se encuentra parcialmente mezclado.

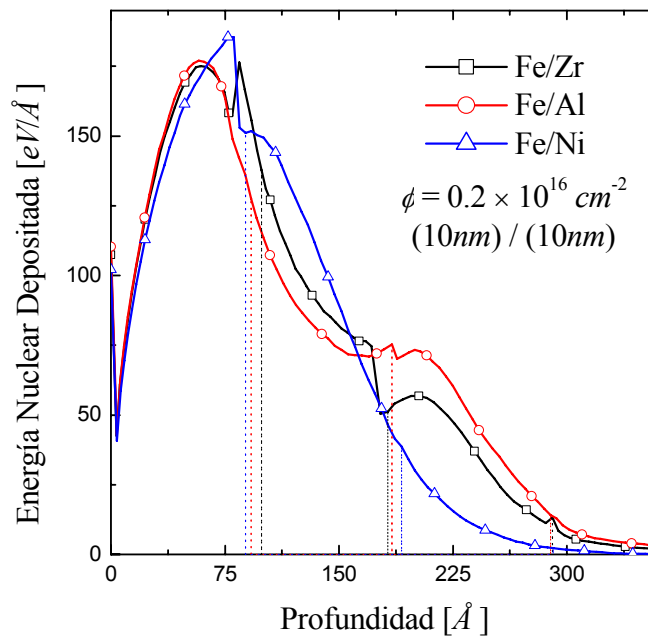


Fig. 36. Distribución de energía nuclear depositada,  $F_D$ , en función de la profundidad para una dosis  $\phi = 0.2 \cdot 10^{16}$  cm $^{-2}$ . Para esta dosis las interfases de los sistemas mostrados no se encuentran en la posición inicial sino en la posición marcada por las líneas verticales. Cada línea termina en su correspondiente curva de energía.

En la primera capa, las tres curvas siguen tendencias similares debido a que los tres sistemas (Fe/Al, Fe/Zr y Fe/Ni) tienen la misma capa de Fe. Las diferencias encontradas junto a la interfase se deben a la diferente evolución de la concentración de Fe en cada sistema como consecuencia del

diferente mezclado. En la segunda capa, las diferencias son apreciables como resultado de la diferente masa y de los diferentes volúmenes atómicos efectivos. Cuanto más ligero es el elemento, caso del Al, más pequeña es la distribución de energía transferida a la segunda capa, de forma que la energía depositada por el ion en capas sucesivas es más grande; por tanto, en el sistema Fe/Al el valor de la distribución de energía depositada en la tercera y cuarta capas es mayor. Este resultado se corresponde con rangos mayores del ion en este sistema. Por otra parte, volúmenes efectivos grandes (pequeñas densidades atómicas), como le ocurre al Zr, conllevan la existencia de menos centros dispersores, lo cual lleva asociado un mayor recorrido libre. Este efecto hace que el proyectil penetre más profundamente en el blanco, y que deposite también más profundamente su energía. Por tanto, en la tercera y siguientes capas, la energía depositada es mayor para los sistemas Fe/Zr y Fe/Al que para el sistema Fe/Ni, siendo mayores las zonas mezcladas y, por tanto, las longitudes de saturación  $W_s$ . Sin embargo, y sorprendentemente, los valores de la velocidad de mezclado en la primera y segunda interfases no se ordenan de acuerdo a la energía depositada en ellas, a diferencia de lo que ocurre en la tercera y siguientes en las que la velocidad de mezclado crece con la energía depositada (véase Tabla 11). Si la velocidad de mezclado en una interfase estuviese determinada sólo por la energía depositada, el orden en el mezclado en la 1ª interfase de mayor a menor sería: sistema con Ni, con Zr y con Al; y en la 2ª, 3ª y 4ª interfases sería: sistema con Al, con Zr y con Ni. Sin embargo, sólo se ordenan así la 3ª y 4ª interfases. De forma que la energía depositada sólo puede explicar la velocidad de mezclado en la 3ª y 4ª interfases, y juega un papel menos importante en las dos primeras.

### 9.3.2. Volúmenes Atómicos Efectivos

Otro parámetro importante que afecta al mezclado es el volumen atómico efectivo de las especies. Volúmenes grandes, esto es, menos centros dispersores permiten mayores recorridos atómicos y, por tanto, que las especies atómicas se mezclen más en las interfases. A esto hay que añadir el hecho de que el cambio en las concentraciones relativas que produce un átomo recolocado al otro lado de la interfase es mayor, cuanto mayor es el volumen efectivo del átomo. Sobre este particular realizaremos un análisis más exhaustivo en el siguiente capítulo. Además los volúmenes efectivos juegan un importante papel en los procesos de relajación. Teniendo en cuenta estas consideraciones podemos explicar el orden de magnitud de las velocidades de mezclado en las dos primeras interfases de los sistemas analizados. El volumen efectivo del Ni (que es similar al del Fe) es más pequeño que el volumen del Al, y éste a su vez, más pequeño que el del Zr, lo que hace que las velocidades de mezclado de los sistemas que contienen Al y Zr sean más grandes que la velocidad que se espera atendiendo a la energía depositada.



Para probar esta hipótesis hemos simulado los tres sistemas de  $\Lambda=20\text{ nm}$  y  $r_d=1$  haciendo los volúmenes efectivos del Zr y del Al iguales al valor del Ni. Los resultados de la varianza bajo estas condiciones aparecen en la Fig. 37. Las tres curvas de la primera interfase (Fig. 37a) coinciden aproximadamente, mostrando que el efecto de los volúmenes efectivos es el dominante en esta interfase. En la segunda interfase (Fig. 37b), las velocidades de mezclado se ordenan en función de los valores de la energía depositada, para el Zr se tiene menos energía depositada y, por tanto, menor mezclado; y para el Al se tiene más energía depositada, esto es, mayor mezclado. Por tanto, en esta interfase el orden de las velocidades de mezclado resulta ser inverso al de las masas de las especies atómicas. Recordemos que en la simulación con volúmenes diferentes se alteraba este orden teniendo el Zr más mezclado, seguido del Al y del Ni. La conclusión que se puede extraer es que el volumen efectivo también juega un papel preponderante en esta interfase. En la tercera y cuarta interfases, las velocidades de mezclado de la simulación realizada con volúmenes idénticos se clasifican de la misma manera que en la segunda. El orden viene dado por la energía depositada<sup>224</sup>, que resulta ser inversamente proporcional a la masa de las especies. Este ordenamiento por energías también se daba en la simulación con diferentes volúmenes, aunque el orden obtenido allí era distinto debido a los efectos en las interfases precedentes. De aquí se concluye que el papel del volumen es secundario frente al de la energía en estas interfases.

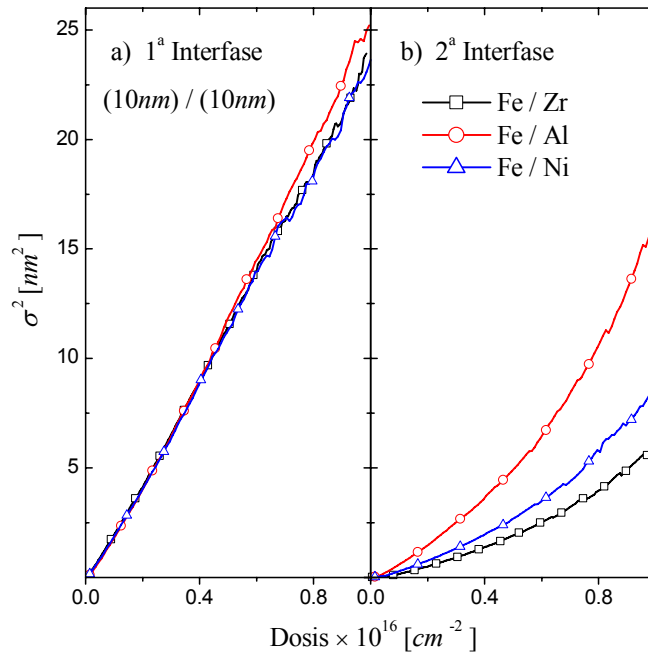


Fig. 37. Varianza  $\sigma^2$  frente a la dosis para la 1ª (a) y 2ª (b) interfases de los sistemas Fe/Zr, Fe/Al y Fe/Ni con  $\Lambda=20\text{ nm}$  y  $r_d=1$  asignando el volumen efectivo del Ni al Zr y al Al.

### 9.3.3. Distribución de Átomos Recolocados

El número de átomos que colisionan es proporcional a la energía depositada por el ion, pero sólo la diferencia neta entre átomos cruzando la interfase en los dos sentidos es la responsable del mezclado. En la Fig. 38 hemos representado el número de átomos recolocados a una determinada profundidad por ion y por unidad de longitud procedentes de la primera, segunda y tercera capas para las dos especies del sistema Fe/Al a una dosis de  $\phi=0.2 \cdot 10^{16} \text{ iones} \cdot \text{cm}^{-2}$ . En los otros dos sistemas se encuentran las mismas características. En esta figura se muestran con líneas verticales las posiciones de las interfases. Recordemos que para la dosis  $\phi$  anterior, el material se encuentra parcialmente mezclado. La distribución de átomos recolocados de Al (Fig. 38a) es prácticamente simétrica en la primera interfase, por contra hay más átomos de Fe llegando a la segunda capa. La direccionalidad de la cascada y la mayor concentración de Fe en la 1ª capa superponen sus efectos haciendo que un mayor número de átomos de esta especie atraviesen la interfase en la dirección del ion incidente. Este hecho demuestra que el mezclado en la primera interfase se debe principalmente al paso de Fe. En relación a la segunda y tercera interfases, las contribuciones de Fe y Al son asimétricas, de forma que en estas interfases el mezclado se debe a la recolocación de ambas especies. La cascada ha perdido su direccionalidad y el mezclado se produce por el paso de átomos desde la capa donde están en mayor concentración a la de menor concentración.

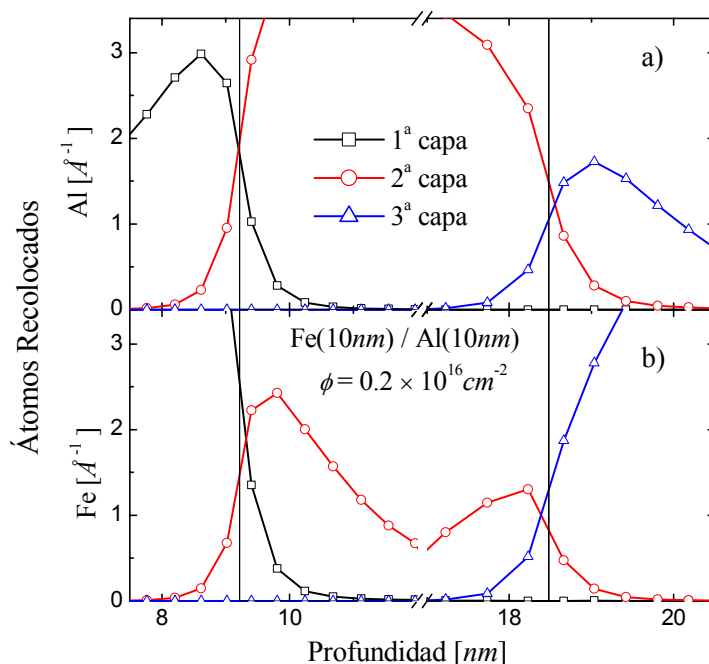


Fig. 38. Átomos recolocados de Al a) y Fe b) por unidad de longitud frente a la profundidad de recolocación. Las diferentes curvas hacen referencia a la capa de procedencia (1ª, 2ª y 3ª). Las líneas verticales muestran las posiciones de las interfases.

### 9.3.4. Efecto de la Estructura

El efecto más característico de la estructura es que establece un mayor mezclado cuanto menor es la longitud periódica  $\Lambda$ . Este resultado se explica porque conforme disminuye  $\Lambda$ , los átomos necesitan recorrer menos distancias para alcanzar en cada punto la concentración nominal. También resulta interesante el hecho de que, para una misma estructura, la longitud de saturación  $W_s$  que alcanzan los sistemas Fe/Al y Fe/Zr es aproximadamente comparable (Fig. 35). Este resultado se explica porque a pesar de que el volumen del Al es menor que el del Zr y, por tanto, el sistema Fe/Al tiene menor mezclado que el Fe/Zr en las dos primeras interfases, cuenta con una distribución de energía depositada más profunda que hace equiparable la longitud mezclada de ambos sistemas.

En el caso Fe/Ni, una mayor cantidad de átomos de Fe ( $\Lambda=6\text{ nm}$ ,  $r_d=2$ ) que de Ni ( $\Lambda=6\text{ nm}$ ,  $r_d=0.5$ ) acentúa los procesos de mezclado de las primeras interfases, dado que el Fe tiene un mayor volumen que el Ni. Sin embargo, al ser sus volúmenes muy parecidos, las diferencias no son importantes. En el caso del Fe/Zr las diferencias en los volúmenes sí que son notorias, con lo cual una mayor cantidad de átomos de Zr ( $\Lambda=6\text{ nm}$ ,  $r_d=0.5$ ) que de Fe ( $\Lambda=6\text{ nm}$ ,  $r_d=2$ ) da lugar a una mayor velocidad de mezclado. En el caso de Fe/Al a este efecto se une el hecho de que el Al es la especie más ligera, con lo que cuenta con una distribución de energía depositada más profunda. La consecuencia es que en estos dos sistemas el mezclado en la estructura  $\Lambda=6\text{ nm}$ ,  $r_d=0.5$  llega a ser comparable al de la estructura  $\Lambda=4\text{ nm}$ ,  $r_d=1$  (Fig. 35).

## 9.4. Conclusiones

Se ha utilizado el código TOPSTUI para analizar los cambios dinámicos de composición inducidos por bombardeo iónico en estructuras multicapa. En este código se ahorra un tiempo de computación apreciable respecto de otros códigos dinámicos al resolver la ecuación de balance. En esta ecuación se introducen las secciones eficaces de recolocación que se calculan por medio de una simulación Monte Carlo basada en la BCA.

Hemos realizado un estudio de los distintos parámetros que influyen en el proceso de mezclado de estructuras multicapa Fe/X siendo X: Zr, Al ó Ni. Hemos visto que los parámetros fundamentales que determinan la velocidad de mezclado en una interfase son la energía nuclear depositada por el ion en la

misma, y los volúmenes atómicos de los constituyentes del blanco. Hemos comprobado que la energía depositada determina la velocidad de mezclado en las interfases que reciben poco dañado, mientras que en el resto es el volumen efectivo el que juega el papel preponderante. Así, para los sistemas simulados de estructura  $\Lambda=20\text{ nm}$ ,  $r_d=1$ , el mezclado en la primera y segunda interfases dependía fundamentalmente de los volúmenes efectivos de los componentes y, por ende, de la densidad atómica. En las siguientes interfases la velocidad de mezclado crecía con la energía depositada. También se consideró el caso de que las especies tuviesen volúmenes efectivos similares resultando que la velocidad de mezclado crecía con la energía depositada en todas las interfases, excepto en la primera, en que era muy similar para los tres casos simulados: Fe/Ni, Fe/Zr y Fe/Al.

Para dosis altas, se forma una región con la composición nominal. Cuanto más pequeña es la longitud periódica  $\Lambda$ , esta región aparece a dosis menores. Su extensión  $W_{NC}$  aumenta con la dosis hasta alcanzar un valor de saturación  $W_S$ . Este valor va ligado, por una parte, a la energía depositada por el ion en el material, así cuanto más profunda es la distribución de energía depositada más grande es la longitud de saturación; y por otra, al volumen atómico, un mayor volumen de los constituyentes de las multicapas aumenta el mezclado y, por ende, la longitud de saturación.



## 10. DEPENDENCIAS DEL MEZCLADO EN UNA INTERFASE

El estudio del mezclado atómico por bombardeo iónico es hoy en día uno de los campos de investigación más fértiles de la Física Aplicada. Este proceso se produce en tres etapas: el mezclado colisional debido a las colisiones directas entre los iones y los átomos del blanco, y entre los átomos del blanco entre sí; el mezclado por espigas térmicas gobernado por el tipo de enlace; y el mezclado por difusión realizada por radiación dependiente de los defectos y gradientes térmicos, y que concluye cuando la muestra llega al equilibrio térmico con el ambiente. En nuestro caso estamos interesados en analizar el primero de los procesos, pues, en muchas ocasiones, suele ser el que determina el perfil de concentraciones en un blanco bajo bombardeo iónico.

Uno de los principales objetivos de la Física es tratar de reproducir perfiles de concentración de mezclado atómico experimentales, bien por medio de modelos analíticos<sup>229,230</sup>, bien por modelos de simulación Monte Carlo<sup>224</sup> basados en el modelo BCA, o bien por métodos combinados<sup>184,231</sup>. El principal resultado analítico al respecto es la fórmula para la velocidad de mezclado colisional obtenida por Sigmund y Gras-Martí<sup>56,57</sup>. Para el estudio del mezclado nuestro trabajo hace uso de un método combinado. Calculamos las secciones eficaces de recolocación en función de la dosis mediante una simulación Monte Carlo y con estas secciones resolvemos la ecuación integro-diferencial de balance<sup>2</sup>. El código que realiza este proceso es el TOPSTUI.

En el capítulo anterior analizamos el bombardeo de sistemas multicapa, sistemas en los que claramente se superponen los efectos de mezclado que tienen lugar en cada una de las interfases. Por tanto, para poder explicar el fenómeno del mezclado atómico en dichas estructuras, es necesario entender, en toda su complejidad, los procesos de mezclado que se dan en una interfase<sup>231-233</sup>. En este sentido, en este capítulo analizamos la dependencia de la velocidad de mezclado<sup>185,234,235</sup> en una interfase con diferentes parámetros microscópicos que caracterizan el bombardeo iónico de la misma; a saber, energía depositada por el ion, flujo atómico, recorrido medio y volúmenes atómicos. El blanco elegido para las simulaciones es un blanco metálico, en concreto, se trata de una bicapa Zr(50nm)/Ni. Para el bombardeo de esta bicapa con diferentes iones y energías, discutiremos la relación de la velocidad de mezclado con la energía depositada por el ion en la zona de la interfase, así como con el número de átomos que atraviesan la misma. Contrastaremos nuestras predicciones con las de trabajos experimentales<sup>236,237</sup>. Analizaremos si existen diferencias en los recorridos medios de los átomos recolocados en cada uno de esos bombardeos. Retomaremos el tema de la influencia de los volúmenes atómicos en el proceso de mezclado de una interfase, aspecto cuya importancia resaltamos ya en el mezclado de multicapas. También nos interesará la influencia del sentido de bombardeo en el mezclado, para lo cual compararemos los resultados de mezclado obtenidos en el bombardeo de Zr(50nm)/Ni y de Ni(50nm)/Zr. Postergaremos para el siguiente capítulo el estudio de la influencia de las diferentes partes de nuestro modelo en los valores de velocidad de mezclado que predice.

## 10.1. Velocidad de Mezclado

Los sistemas que hemos bombardeado son las estructuras bicapa: Zr(50nm)/Ni y Ni(50nm)/Zr. La principal razón para elegir estos sistemas es que existen resultados experimentales de mezclado atómico de la primera estructura<sup>236,237</sup> a baja temperatura y, por tanto, tratando de evitar efectos de transporte térmicamente activados como la difusión realizada por radiación<sup>238</sup>. Los perfiles de concentración inicialmente abruptos en las interfases se suavizan por efecto del mezclado. Existen evidencias experimentales y de simulación<sup>224-226</sup> de que el perfil de concentración en la interfase se puede ajustar a una función error complementario ( $erfc(x/\sqrt{2}\sigma)$ ), siendo la varianza  $\sigma^2$  una medida de la anchura de la interfase. El parámetro fundamental que caracteriza el mezclado atómico, y cuya dependencia de múltiples factores hemos pretendido analizar, es la *velocidad de mezclado*, es decir, la pendiente de la recta que ajusta la curva de la varianza,  $\sigma^2$ , en función de la dosis para valores pequeños

de ésta. Otro parámetro importante es la *eficiencia de mezclado* que se obtiene dividiendo la velocidad de mezclado por la energía nuclear depositada en colisiones con primarios por el ion en la interfase. En todas las simulaciones realizadas en este capítulo las energías de desplazamiento  $E_d$  se tomaron igual a 10 eV, y las energías de corte  $E_c$  y de enlace  $E_b$  igual a 3 eV, tanto para Ni como para Zr. Postergaremos para el siguiente capítulo el análisis de la influencia de estos valores. Además, el potencial de interacción que se utilizó fue el de Kr-C con la longitud de apantallamiento de Linhard et al.<sup>91</sup> (véase apartado 2.1).

En primer lugar, hemos contrastado las predicciones numéricas de mezclado obtenidas por el modelo TOPSTUI con los obtenidos por otros códigos de simulación. Así Kim et al.<sup>224</sup> estimaron una velocidad de mezclado igual a 2200 Å<sup>4</sup> para bombardeo con Ar a 80 keV sobre Al(60nm)/Pd. Este valor es muy similar al obtenido por nosotros, 2435 Å<sup>4</sup>, utilizando las mismas energías de desplazamiento y corte que para el sistema Zr(50nm)/Ni.

En general, se puede afirmar que el mezclado alcanza un máximo para aquellos valores de la energía del ion incidente que dejan más energía depositada en la interfase, tal y como se observa experimentalmente<sup>239</sup>. Éste suele ser el valor de la energía utilizado para bombardear. En el bombardeo con Ar a 160 keV de una bicapa de Zr(50nm)/Ni, la velocidad de mezclado apenas sufre variación en un rango de unos 40 keV en torno a la energía del ion, ya que, tampoco lo hace apreciablemente la energía depositada por éste en la interfase. La energía del ion es pues un parámetro de segundo orden en lo que se refiere a su influencia sobre el valor de la velocidad de mezclado. Más interesante, desde el punto de vista tecnológico, es el bombardeo con distintas especies atómicas, ya que, de todos los parámetros que podemos alterar externamente es el que modifica más fácilmente la energía depositada en la interfase y, por tanto, la velocidad de mezclado.

En este punto resulta de interés exponer la expresión para la velocidad de mezclado obtenida por Sigmund y Gras-Martí<sup>56,57</sup> en su modelo de cascadas de colisión binaria:

$$[118] \quad v_m = \frac{d\sigma^2}{d\phi} = \frac{1}{3} \Gamma_0 \xi \frac{R_d^2}{N E_d} F_D \quad , \quad \xi = \frac{\sqrt{4 M_1 M_2}}{(M_1 + M_2)}$$

donde  $\Gamma_0=0.608$ ,  $M_1$  es la masa del ion,  $M_2$  la masa atómica de la matriz,  $N$  su densidad atómica,  $R_d$  el rango medio proyectado de los átomos desplazados,  $E_d$  la energía de desplazamiento, y  $F_D$  la densidad de energía nuclear depositada. El valor del rango se suele estimar en la literatura<sup>228</sup> en torno a unos 10 Å, valor que se corresponde con el volumen de recombinación atómica de un par de Frenkel. Esta fórmula se obtiene al calcular la distorsión del perfil de concentración de una impureza dispuesta en forma de “marker” en una matriz homogénea (sistema con una impureza diluida). Su utilización para una interfase no deja de ser una generalización con fines de obtener un orden de magnitud para la velocidad de



mezclado más que un valor exacto, puesto que el comportamiento de un marcador sólo es una aproximación de lo que sucede en una interfase.

Ion	Energía [keV]	$d\sigma^2/d\phi$ [ $\text{\AA}^4$ ] (TOPSTUI)	$d\sigma^2/d\phi$ [ $\text{\AA}^4$ ] (S-G)	$d\sigma^2/d\phi$ [ $\text{\AA}^4$ ] (Exp.)
N	50	521	363	
Ne	90	858	590	1700
Ar	160	2175	1576	4700
Kr	250	5745	4129	20800
Xe	450	8090	6071	38500

Tabla 12. Valores de la velocidad de mezclado obtenidos por simulación (TOPSTUI), analíticamente (S-G) y experimentalmente (Exp.) en el bombardeo con distintos iones y diferentes energías de un sólido bicapa Zr(50nm)/Ni.

En la Tabla 12 mostramos los valores de la velocidad de mezclado,  $v_m = d\sigma^2/d\phi$ , obtenidos en las simulaciones realizadas con el código TOPSTUI para bombardeo de un sólido bicapa Zr(50nm)/Ni con N, Ne, Ar, Kr y Xe a diferentes energías. Estas energías aparecen también en la tabla y son las mismas que se utilizaron en distintos trabajos experimentales<sup>236,237</sup>, y se eligieron así con objeto de hacer comparaciones con los resultados allí expuestos. En la misma tabla aparecen las velocidades de mezclado obtenidas utilizando la expresión analítica [118] del modelo de Sigmund y Gras-Martí<sup>56,57</sup> (S-G); y las obtenidas experimentalmente<sup>237</sup> (Exp.). Recordemos que los resultados experimentales se obtuvieron tratando de minimizar efectos térmicos. Se puede comprobar que los valores de simulación concuerdan relativamente bien con las predicciones del modelo analítico. Como explicación de este resultado encontramos que nuestro modelo de simulación está utilizando las secciones eficaces de recolocación que proceden de un modelo Monte Carlo basado en la aproximación de colisión binaria de cascada, hipótesis en la que se basa también el modelo de Sigmund y Gras-Martí. Por otra parte, estos valores teóricos difieren bastante de los resultados experimentales cuando aumenta la masa del ion. Entre las causas de este desajuste podemos mencionar las siguientes: En la etapa colisional, tenemos la mala descripción que la BCA hace del movimiento atómico de baja energía<sup>178</sup>, movimiento que resulta importante, especialmente, cuando las energías depositadas son grandes, y por tanto, cuando el número de átomos moviéndose con bajas energías es grande. También podemos tener efectos de cascadas densas<sup>240,241</sup>. Recordemos que la BCA sólo ha tenido éxito describiendo mezclado por haces de iones en cascadas lineales, es decir, bajo condiciones donde las colisiones inducidas por bombardeo tienen lugar

separadas unas de otras<sup>242,243</sup>. En la fase post-colisional tenemos los efectos termodinámicos de espigas térmicas, fruto de la existencia de cascadas densas en el material, que no son tenidos en cuenta por el modelo de relajación de la ecuación de balance. Modelos de espigas térmicas con origen en cascadas solapadas<sup>216</sup> y no solapadas<sup>218</sup> tampoco mejoran en exceso las estimaciones de mezclado en este sistema<sup>237</sup>.

Distintos autores han mostrado la necesidad de tener en cuenta los efectos de espigas térmicas para describir los procesos de mezclado en metales<sup>39,244-246</sup>. Auner et al.<sup>199</sup> analizaron sistemas con similares estructuras cristalinas, parecidas densidades atómicas, y con sus correspondientes calores de mezclado cero. A partir del estudio de los flujos atómicos en la interfase, concluyeron que para valores de la energía de cohesión promedio del sistema ( $E_{coh}$ ) del orden de 7.5 eV predominaba el mezclado colisional (flujo anisótropo debido al paso de momento asociado al bombardeo), mientras que para valores de  $E_{coh}$  del orden de 6 eV predominaba el mezclado por espigas térmicas (flujo isótropo). Teniendo en cuenta que el número de átomos dentro de una espiga térmica es proporcional al cociente entre la energía depositada y la energía de cohesión promedio del blanco  $(F_D/E_{coh})^{216,247}$ , se podría generalizar el resultado anterior diciendo que en sistemas con valores altos de  $E_{coh}$  predominaría el mezclado colisional, mientras que en sistemas con valores bajos predominaría el mezclado por espigas. En nuestro caso, la energía de cohesión de Zr y Ni son respectivamente  $E_{Zr}= 6.25$  eV y  $E_{Ni}= 4.45$  eV, hecho que induciría a pensar que los efectos de espigas térmicas deberían tenerse en cuenta. Finalmente, diremos que el estudio de la dependencia de los procesos de mezclado con la energía de cohesión sigue siendo un campo abierto de investigación<sup>248-250</sup>.

## 10.2. Procesos Atómicos en la Interfase

Analizamos a continuación la relación que existe entre la velocidad de mezclado y la energía depositada por el ion en la interfase, el número de átomos que atraviesan la misma, y el recorrido medio de estos átomos.

### 10.2.1. Energía Depositada en Colisiones Primarias

En la Fig. 39 se representa la energía nuclear cedida mediante colisiones a átomos primarios (*colisiones primarias*) por los diferentes tipos de ion a dosis nula en función de la profundidad. El

número de historias con el que están realizadas estas gráficas es más elevado que en simulaciones normales, ya que, se necesita una buena estadística para definir claramente el salto producido en la interfase<sup>55</sup>. El valor asignado a la energía depositada en colisiones primarias en la interfase,  $E_D$ , es el promedio entre la energía depositada en la interfase en la región de Zr y la energía depositada en la región de Ni. Los valores de  $E_D$  se muestran en la Tabla 13.

En la Fig. 39 se observa como se deposita más energía sobre el Ni que sobre el Zr. Este hecho se relaciona directamente con la densidad de ambos materiales en estado puro. El volumen del Zr es aproximadamente el doble que el volumen del Ni, de ahí que la densidad del Zr sea la mitad que la del Ni, con lo cual el número de colisiones en el Ni es sensiblemente mayor que en el Zr, pues es mayor el número de centros dispersores y, por tanto, también lo es la energía depositada en él.

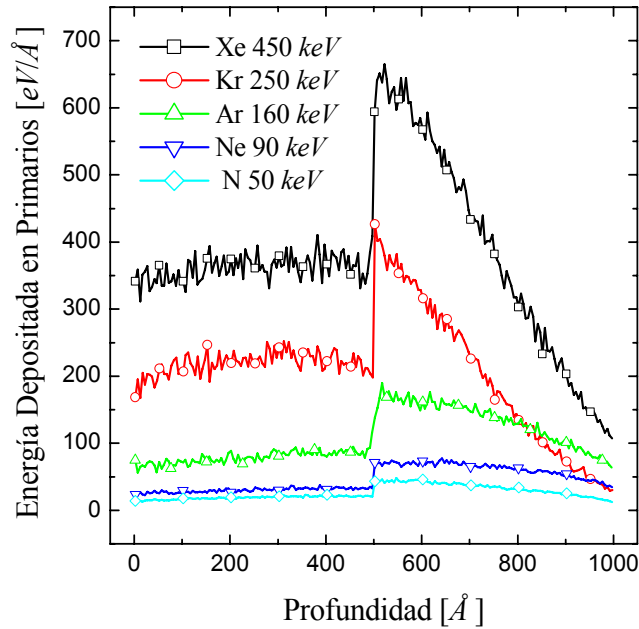


Fig. 39. Energía nuclear depositada en colisiones primarias,  $E_D$ , en función de la profundidad para bombardeo de Zr(50nm)/Ni con distintos iones para dosis nula.

El orden de magnitud de la energía depositada en colisiones primarias justifica porque la velocidad de mezclado se ordena con la masa del ion en las simulaciones realizadas (Tabla 12). Recordemos que, tal y como predice el modelo analítico de Sigmund y Gras-Martí<sup>56,57</sup> (ec. [118]), la velocidad de mezclado crece con la energía depositada en la interfase  $F_D$ . La sustitución de la dependencia de la energía depositada en la interfase,  $F_D$ , por la energía depositada en colisiones primarias,  $E_D$ , ha sido sugerida por distintos autores en trabajos recientes<sup>231,236,237</sup>. La energía depositada en la interfase  $F_D$  a dosis cero es aproximadamente la mitad que la energía depositada en primarios  $E_D$ .

como queda constancia en la Tabla 13. También en esta tabla aparece la eficiencia de mezclado, valor que se obtiene como cociente de la velocidad de mezclado y la energía depositada en primarios en la interfase. En la tabla se muestran los valores de esta magnitud calculados a partir de la velocidad de mezclado obtenida por simulación y experimentalmente.

Ion	$F_D$ [eV/Å]	$E_D$ [eV/Å]	$E_D/F_D$	$\langle E_D \rangle$ [eV/Å]	$E_D(\text{TRIM})$ [eV/Å]	$v_m$ [Å <sup>4</sup> ]	$v_m/E_D$ [Å <sup>4</sup> /eV]	$v_m(\text{exp.})/E_D$ [Å <sup>4</sup> /eV]
N	16.45	33.08	2.01	29±2		521	15.75	
Ne	23.82	52.05	2.18	46±3	54.4	858	16.48	32.66
Ar	54.62	127.1	2.32	113±7	100.8	2265	17.82	36.98
Kr	136.5	312.4	2.28	282±20	265.0	5909	18.91	66.58
Xe	208.3	501.1	2.40	464±27	438.0	8090	16.14	76.83

Tabla 13. Energía depositada  $F_D$  y energía depositada en primarios  $E_D$  en la interfase a dosis nula, velocidad de mezclado  $v_m$  y eficiencia de mezclado  $v_m/E_D$  para bombardeo de Zr(50nm)/Ni con distintos iones. En el caso de la energía depositada en primarios se muestran también los valores obtenidos por el código TRIM en la estructura Zr(40nm)/Zr<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>(20nm)/Ni, y los valores promediados a lo largo de la dosis  $\langle E_D \rangle$ .

En la Tabla 13 también mostramos los valores obtenidos por el código TRIM para la energía depositada. Estos valores aparecen en el trabajo de Jagielski et al.<sup>237</sup>, y se obtuvieron considerando que una buena aproximación al valor de la energía depositada en la interfase es el promedio en profundidad de la energía que se deposita en la capa intermedia de un sistema Zr(40nm)/Zr<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>(20nm)/Ni a dosis nula. Para contrastar los valores de la energía depositada en primarios a dosis cero con los que se obtienen para dosis posteriores, obtuvimos la energía depositada en primarios en función de la dosis. El promedio de todos los valores junto con la desviación encontrada se indican en la Tabla 13 con el epígrafe  $\langle E_D \rangle$ . Del valor de esta desviación se concluye que el resultado a dosis cero no es un valor demasiado representativo de la energía depositada en primarios en la interfase a lo largo de todo el proceso de bombardeo. El resultado obtenido en un blanco de composición intermedia es mucho más parecido a este valor promedio. Digamos finalmente que de los valores de la eficiencia de mezclado, podemos concluir la relación de proporcionalidad que existe entre la energía depositada en primarios en la interfase y la velocidad de mezclado obtenida por simulación, no así de la experimental.

### 10.2.1.1. Energía Umbral de Mezclado

En este apartado hemos profundizado en el tema de la existencia de una energía umbral depositada en la interfase por debajo de la cual no existe mezclado atómico<sup>236,237</sup>. En la Fig. 40a representamos en el eje de abscisas la velocidad de mezclado experimental y en el eje de ordenadas la energía depositada en primarios en la interfase  $\langle E_D \rangle$  (Tabla 13). En la gráfica se observa como a bajas velocidades de mezclado, la curva se aleja claramente de la linealidad. Si hiciésemos su ajuste a una recta, ésta cortaría al eje de ordenadas en un valor distinto de cero de forma que apuntaría a la existencia de una energía umbral. Es decir, establecería la existencia de un valor de la energía depositada en la interfase, distinto de cero, por debajo del cual no hay mezclado. Esta energía de corte según Jagielski et al.<sup>237</sup> es la que depositaría en la interfase un bombardeo de N a 50 keV. La energía promedio de un átomo dispersado en la interfase sería en este caso de 700 eV y su rango proyectado medio de 11 Å. Esto significaría que sólo los átomos desplazados una distancia superior a 10 Å participarían en el mezclado, ya que, el resto se recombinarían por procesos atómicos (fase de espigas térmicas) con el núcleo de vacantes de la cascada retornando a su posición inicial<sup>39,251</sup>. De hecho, simulaciones de MD apuntan a que secuencias de colisiones de baja energía no inducen desplazamientos atómicos permanentes<sup>252</sup>. Resultados experimentales obtenidos con He apoyan este razonamiento<sup>253</sup>, ya que, resaltan la necesidad de un incremento drástico en la dosis para obtener mezclado.

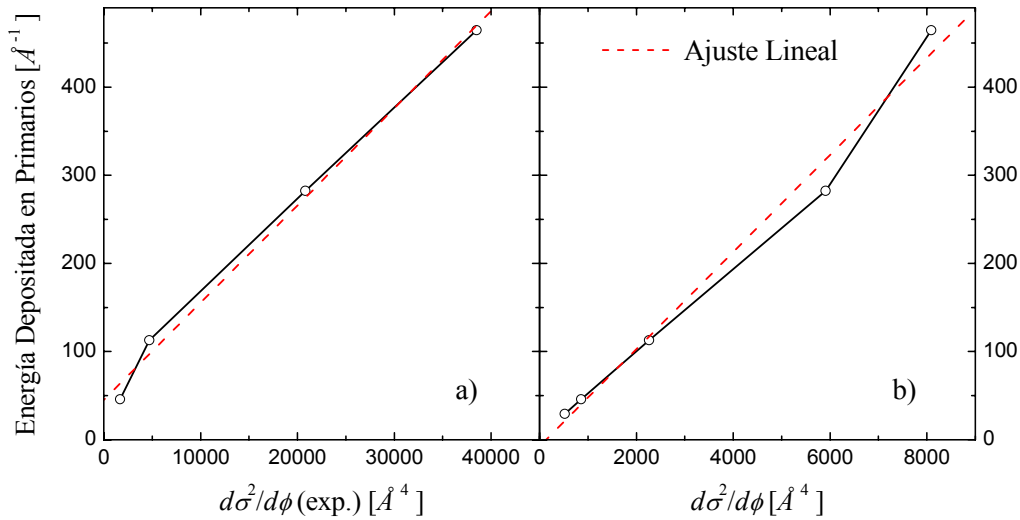


Fig. 40. Energía depositada en la interfase promediada,  $\langle E_D \rangle$ , en función de la velocidad de mezclado experimental a) y de la velocidad de mezclado obtenida por simulación b). La curva a trazos representa un ajuste lineal de dichas curvas.

Si utilizamos los valores de la velocidad de mezclado obtenidos por simulación, expuestos en la Tabla 13 (Fig. 40b), en lugar de los experimentales, nos encontramos con que el ajuste lineal cortaría en

un punto muy próximo al origen de coordenadas. Obsérvese que en este caso también hemos representado el valor de mezclado correspondiente al bombardeo con N a 50 keV, que conforme a nuestros cálculos sí que presenta mezclado. Evidentemente nuestro modelo BCA no puede tener en cuenta los efectos recombinatorios de baja energía propios de la fase de espigas térmicas y que se hallan asociados a descripciones más realistas de las propiedades de estado sólido. Sin embargo, tampoco se haya justificado un comportamiento lineal de la curva de la Fig. 40a a bajas energías que desvíe tan drásticamente las predicciones experimentales de los resultados del modelo colisional. En especial, cuando el número de átomos dentro de una espiga térmica es proporcional al cociente entre la energía depositada y la energía de cohesión promedio del blanco<sup>216,247</sup>, y por tanto, los efectos recombinatorios puedan ser despreciables para bajas energías depositadas, apuntando hacia un predominio de los efectos colisionales. De esta manera, se podría hablar de un umbral energético mayor al que da lugar la energía de desplazamiento, pero de valor inferior al que predice el ajuste lineal de la curva de la Fig. 40a. Por último, diremos que una forma posible de modelar este efecto, en nuestras simulaciones, consistiría en recombinar una parte de los intersticiales que se hayan desplazado distancias inferiores a 10 Å.

### 10.2.2. Flujo de Átomos a través de la Interfase

Analizamos a continuación el flujo de átomos que atraviesan la interfase por procesos colisionales (*flujo colisional*), y por procesos colisionales y de relajación (*flujo total*). El procedimiento para obtener estos flujos es el siguiente: En primer lugar calculamos por simulación el número neto de átomos de una especie por ion incidente que atraviesan la interfase. Para la especie mayoritaria en la capa superficial serán contabilizados positivos los átomos que pasan en la dirección del bombardeo, y negativos los que pasan en dirección opuesta; para la especie mayoritaria en la capa más profunda tomaremos el convenio opuesto. A ese valor le multiplicamos por el incremento de dosis de cada paso de la resolución de la ecuación de balance. De esta forma, se obtiene el número de átomos de esa especie por ion y por unidad de área que cruzan la interfase en ese incremento de dosis. La suma de dicho número de átomos hasta una determinada dosis es lo que llamaremos *flujo colisional*. Aparte, también hemos calculado el número de átomos de una especie por ion incidente y unidad de área recolocados en el lado de la interfase en el que son minoritarios para una determinada dosis. A este valor lo llamaremos *flujo total*. No olvidemos que puede ocurrir que de todos los átomos que llegan por procesos colisionales al lado de la interfase donde son minoritarios, sólo una parte se queden tras el proceso de relajación. También puede ocurrir que, además de los que llegan colisionalmente, pasen otros como consecuencia de la relajación. Por interfase entendemos la profundidad a la cual las concentraciones relativas de las dos especies, Ni y Zr, se igualan.

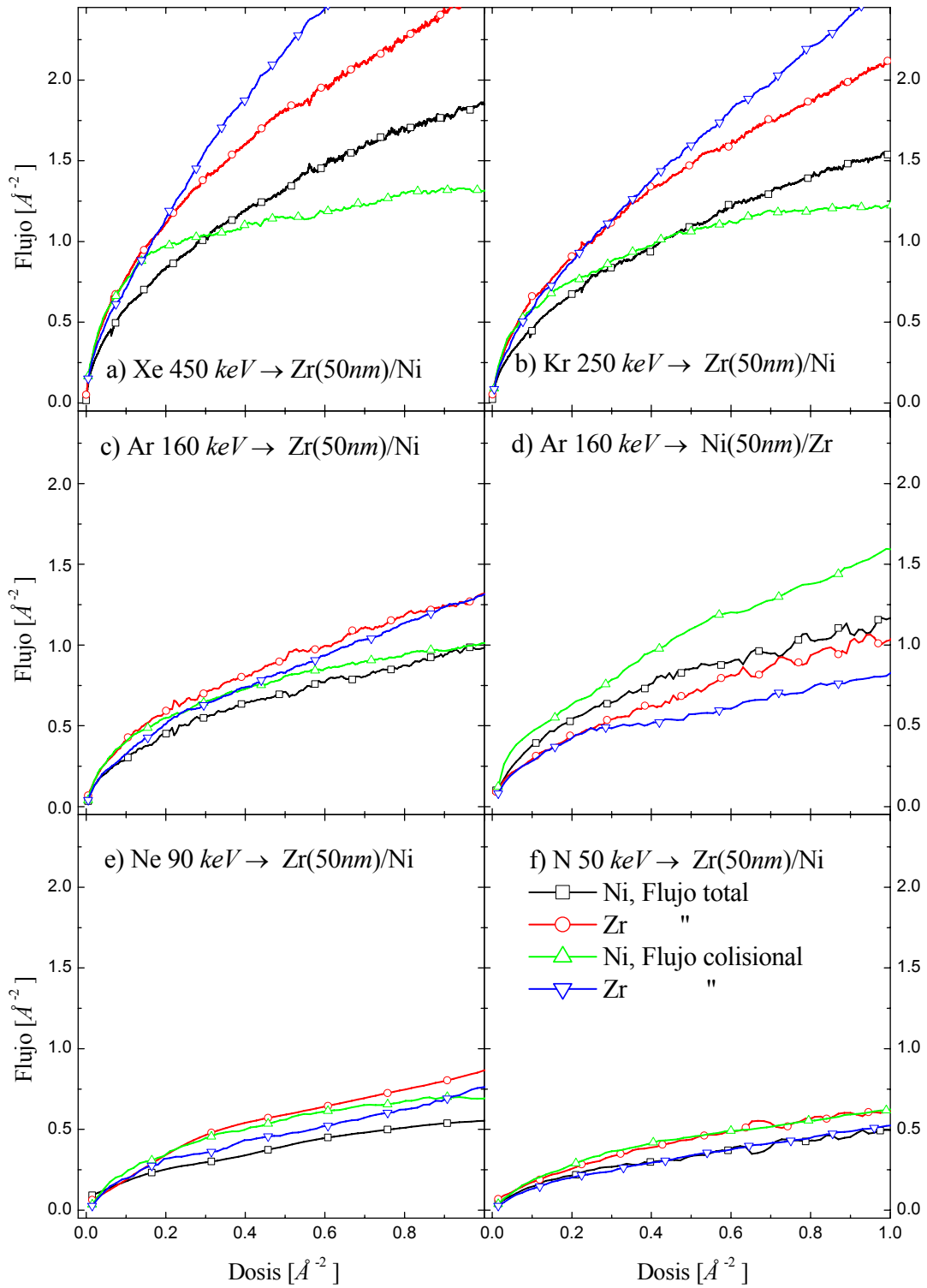


Fig. 41. Flujo total y colisional de Ni y Zr a través de la interfase para una bicapa de Zr(50nm)/Ni bombardeada con a) Xe, b) Kr, c) Ar, e) Ne y f) N y para una bicapa de Ni(50nm)/Zr bombardeada con Ar a 160 keV d).

En la Fig. 41 aparecen los flujos colisionales y totales de Ni y Zr para un blanco de Zr(50nm)/Ni bombardeado con diferentes iones. En cualquiera de las gráficas de la Fig. 41 se observa como la especie mayoritaria en la capa superficial, el Zr, atraviesa la interfase de forma mayoritaria en el sentido directo; por el contrario, la especie mayoritaria en la capa más profunda, el Ni, atraviesa mayoritariamente la interfase en el sentido inverso. También se puede ver como el número de átomos, tanto de Zr como de Ni, que atraviesan la interfase disminuye en valor absoluto con la dosis debido a que, conforme aumenta ésta, el gradiente de concentración en la interfase es cada vez menor. Esto hace que disminuya la tendencia a atravesar la interfase en una determinada dirección: sentido directo para el Zr e inverso para el Ni. Otra conclusión importante es que el número de átomos que pasa la interfase es mayor, conforme el ion es cada vez más pesado, es decir, *cuanto mayor es la energía que se deposita en la interfase, es mayor el número de átomos que cruzan la misma*. En el caso del Zr las diferencias entre los diferentes tipos de ion son mayores que en el caso del Ni; este efecto es atribuible a la direccionalidad del bombardeo. Como caso extremo se encuentra el hecho de que las curvas del Ni, para el Xe y el Kr, se hallan muy próximas.

Según Chae et al.<sup>233</sup>, las curvas de flujo total de la especie que pasa en el sentido de bombardeo se pueden aproximar a:

$$[119] \quad f = \alpha \phi + \omega \sqrt{\phi}$$

donde el término lineal representa la componente del flujo debido a primarios (componente anisótropa), y el término en la raíz se halla asociado al movimiento aleatorio de la cascada (componente isotropa). Por su parte, las curvas de flujo total de la especie que pasa en el sentido opuesto al del bombardeo se pueden aproximar a la misma expresión, pero sin el término lineal, esto es,  $f = \omega_i \sqrt{\phi}$ . Los valores de estas constantes para las curvas de la Fig. 41 se muestran en la Tabla 14. Los valores de  $\omega$  inciden en lo afirmado anteriormente del aumento del flujo, conforme el ion es más pesado. Por su parte, los valores de  $\alpha$  no guardan ninguna relación con el ion. Conforme el ion es más pesado, se deposita más energía en primarios, y por tanto, debería aumentar el flujo, hecho que no se observa. Como ya se vio al tratar la recolocación preferencial, las estimaciones analíticas<sup>205</sup> consideraban allí muy importante el efecto de los primarios; sin embargo, los resultados de simulación<sup>202</sup> demostraban lo contrario. De hecho, es bien conocido que las secciones eficaces de retroimplantación valen aproximadamente la mitad que las secciones eficaces de cascada<sup>55,58,207</sup>. Por este motivo nos inclinamos por ajustar también el flujo de la especie que pasa en el sentido del bombardeo a la expresión  $f = \omega_D \sqrt{\phi}$ . Los valores de la nueva constante  $\omega_D$  también se muestran en la Tabla 14, y no difieren en exceso del valor de  $\omega$ .



Ion	Xe	Kr	Ar	Ne	N	Ar (Ni/Zr)
$\alpha$	0.062	0.150	0.039	0.150	0.068	0.189
$\omega [\text{\AA}^{-1}]$	2.484	1.967	1.272	0.712	0.567	0.874
$\omega_D [\text{\AA}^{-1}]$	2.534	2.087	1.303	0.834	0.622	1.026
$\omega_I [\text{\AA}^{-1}]$	1.883	1.551	0.989	0.563	0.483	1.165

Tabla 14. Constantes de ajuste de las curvas de flujo total para un blanco de Zr(50nm)/Ni bombardeado con diferentes iones, y para un blanco de Ni(50nm)/Zr bombardeado con Ar.

La interpretación física que se puede extraer de dichas curvas es la siguiente: Situémonos en un punto del eje de abscisas de una de las gráficas y, por tanto, supongamos que estamos en una dosis  $\phi$ . A esta dosis le corresponde un flujo colisional  $f_c$  y un flujo total  $f_t$ . Si procedemos a dar un incremento de dosis  $\Delta\phi$ , el número de átomos que pasan por colisiones es igual al incremento correspondiente al eje de ordenadas de la curva colisional  $\Delta f_c$ , y el número de átomos que han pasado después de relajar el sólido es igual al incremento correspondiente al eje de ordenadas de la curva correspondiente al flujo total  $\Delta f_t$ . La diferencia entre estos dos incrementos es el *efecto de la relajación*.

A baja dosis el incremento de átomos colisionales,  $\Delta f_c$ , de Zr es menor que el total,  $\Delta f_t$ , y a alta dosis los papeles se invierten. Lo contrario ocurre con el Ni. Esto significa que a baja dosis la relajación contribuye a pasar átomos de Zr y a disminuir el número de átomos de Ni, y a alta dosis se da el proceso contrario. Dicho de otra manera, la relajación actúa como si desplazara la interfase hacia la superficie en el caso de baja dosis, y como si la desplazara hacia dentro del material en el caso de alta dosis. Cuando la interfase se mueve hacia la superficie, entran más átomos de Zr en el lado donde el Ni es mayoritario (procedentes de la zona superficial donde el Zr es mayoritario), por tanto, aumenta el número de átomos de Zr que atraviesan la interfase. Por el contrario, cuando la interfase se mueve hacia dentro del material, en el lado donde el Ni es mayoritario se pierden átomos de Zr, y por tanto, menos átomos de Zr atraviesan la interfase. El criterio de alta y baja dosis lo hemos fijado en función de las características de los flujos en la Fig. 41, así decimos que una dosis es alta para el Xe por encima de  $0.3 \text{\AA}^2$ , para el Kr por encima de  $0.5 \text{\AA}^2$ , y para el Ar por encima de  $1.2 \text{\AA}^2$ .

La Fig. 42 muestra la suma del flujo colisional del Zr en sentido directo con el flujo colisional del Ni en sentido inverso, es decir, contabiliza el *flujo de átomos colisionales que cruzan la interfase y que contribuyen al mezclado atómico para una determinada dosis*. Esta nueva magnitud es apropiada

especialmente para cuantificar el mezclado colisional, dado que la velocidad de mezclado obtenida para los bombardeos con distintos iones se ordena de acuerdo con su valor.

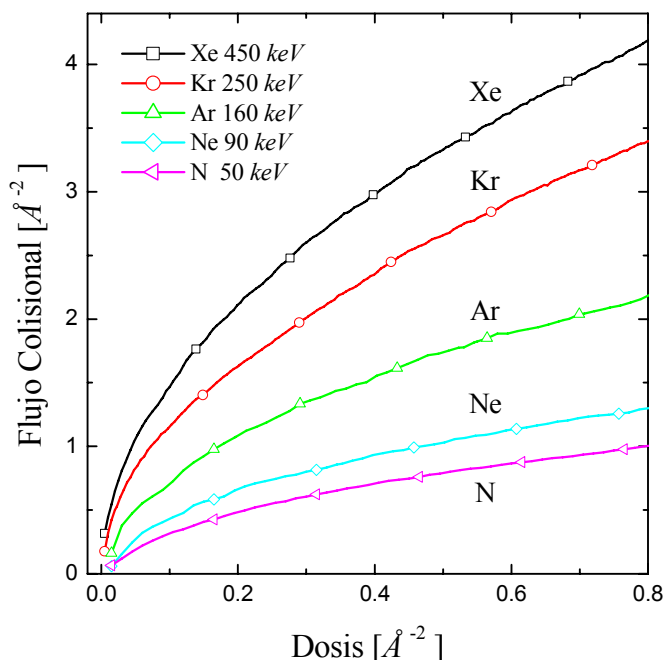


Fig. 42. Flujo colisional a través de la interfase para una bicapa de Zr(50nm)/Ni bombardeada con distintos iones.

Aunque no se puede observar una variación lineal en las curvas de flujo, especialmente en las de Ni, hemos realizado su ajuste a una línea recta para obtener un promedio de átomos por ion atravesando la interfase. El resultado se muestra en la Fig. 43. En ella hemos representado la pendiente obtenida de los ajustes anteriores frente a velocidad de mezclado. En el caso del flujo colisional, la dependencia de la velocidad de mezclado con el número de átomos por ion resulta lineal para el Zr, no tan lineal para el conjunto Zr+Ni, y aparece un efecto asintótico para el caso del Ni. En la figura se observa la equivalencia entre la curva del número de átomos por ion colisional y total. Existen diferencias ostensibles en las dos curvas anteriores para el Zr, sistema en el que la relajación atenúa el número de átomos por ion que atraviesan la interfase, y para el Ni, sistema en el que la relajación aumenta dicho número; por tanto, para ambas especies predominan los efectos a alta dosis.

En resumen, la relajación a baja dosis aumenta el tránsito de átomos de Zr en sentido directo (el de bombardeo), y disminuye el paso de átomos de Ni en sentido inverso (contrario al bombardeo), esto es, desplaza la interfase hacia la superficie. Mientras, a alta dosis su efecto es el opuesto, devuelve átomos de Zr a la capa donde éste es mayoritario, y a la vez incrementa el número de átomos de Ni que pasan la interfase en sentido inverso, esto es, desplaza la interfase hacia dentro del material. Para bajas energías depositadas (Ne y N), apenas existen diferencias entre el flujo colisional y total. Además, el

flujo colisional del Zr se hace inferior al del Ni. Este efecto sólo se observa en los casos de alta energía (Xe, Kr) a muy baja dosis.

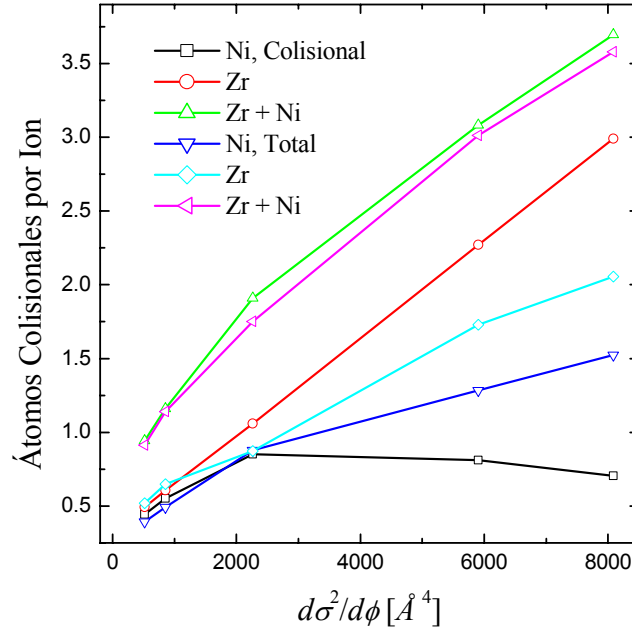


Fig. 43 Átomos por ion de Zr, de Ni y de Zr+Ni colisionales y totales que atraviesan la interfase en función de la velocidad de mezclado para bombardeo de una bicapa de Zr(50nm)/Ni.

En la Tabla 15 se muestran los valores de átomos de Zr por ion incidente que cruzan la interfase obtenidos por el código TOPSTUI debido a efectos exclusivamente colisionales, debidos a efectos colisionales y de relajación, es decir, el total, y los obtenidos experimentalmente<sup>237</sup>. El número de átomos de Zr que atraviesan la interfase es mayor conforme el ion es más pesado; es decir, cuanto más energía queda depositada en la interfase, mayor es el número de átomos que cruzan la misma. De la comparación del número total con el colisional, concluimos que la relajación atenúa el número de átomos por ion de Zr que cruzan la interfase para bajas energías depositadas, y lo acentúa para altas. Además se observa que el número total de átomos de Zr se equipara en orden de magnitud al valor experimental, e incluso es mayor para poca energía depositada en la interfase. En el Ni se tiene un efecto de saturación conforme aumenta la energía depositada en la interfase.

Por tanto, cuando la energía depositada en la interfase es pequeña, la relajación aumenta el número de átomos que atraviesan la misma; sin embargo, cuando dicha energía es grande, la relajación opera en sentido opuesto. Indudablemente este modelo de relajación es bastante simple frente a los complejos procesos de mezclado por espigas térmicas que pueden producirse en situaciones reales. En definitiva, los efectos que tienen lugar en la fase de relajación<sup>39</sup> pueden ser una de las razones que hacen

que el valor de la velocidad de mezclado predicho por modelos los BCA para iones pesados y altas energías de bombardeo discrepe del valor experimental. Los desajustes encontrados entre los valores experimentales de átomos de Zr por ion que cruzan la interfase y los simulados son un argumento que apoya lo afirmado anteriormente, es decir, justifican el hecho de que los valores de mezclado experimentales y simulados no sean iguales.

Ion	Zr total	Zr colisional	Zr (Exp.)	Ni total	Ni colisional	(Zr+Ni) colisional	$d\sigma^2/d\phi[\text{\AA}^4]$
N	0.58	0.49		0.34	0.44	0.94	521
Ne	0.70	0.61	0.18	0.44	0.55	1.16	858
Ar	1.03	1.06	0.48	0.83	0.85	1.91	2265
Kr	1.70	2.27	1.52	1.24	0.81	3.08	5909
Xe	2.03	2.99	2.46	1.46	0.70	3.69	8090

Tabla 15. Átomos de Zr y Ni por ion totales y colisiones que cruzan la interfase junto con la velocidad de mezclado obtenida por TOPSTUI. También se muestran el número de átomos por ion de Zr obtenidos experimentalmente (Exp.), y el número de átomos conjunto (Zr+Ni) de tipo colisional que atraviesan la interfase.

Digamos, por último, que de ahora en adelante utilizaremos principalmente las curvas del flujo colisional más que las de flujo total, dado que nos interesan principalmente los efectos colisionales. Además las curvas de flujo total son equivalentes a las de varianza en función de la dosis, pues a efectos de cálculo contabilizan los átomos encontrados a uno u otro lado de la interfase para una determinada dosis, y este número debe corresponderse con la anchura del perfil de concentraciones, que es lo que cuantifica la varianza. Modelos de flujos atómicos debidos a procesos de espigas térmicas y RED aparecen en distintas referencias<sup>254-257</sup>.

### 10.2.3. Rango Medio de Átomos Recolocados

Hasta el momento hemos centrado nuestro interés en el tema de la *densidad de átomos dispersados* y su contribución al mezclado de la interfase. De hecho la energía depositada es un factor estrechamente relacionado con dicha densidad. Sin embargo, existe otro factor clave para entender a escala atómica los procesos de recolocación, éste es el *rango de los átomos dispersados*. Tradicionalmente, se ha supuesto, al tratar los cambios de composición en blancos multicomponentes,

que el rango es más importante que el número de átomos dispersados. Este hecho queda reflejado en las suposiciones adoptadas en una serie de trabajos analíticos<sup>193,194,205</sup>. De hecho, en el modelo atómico de transporte usando potenciales de interacción tipo ley potencia, la razón del número de átomos dispersados de las diferentes especies no depende de los cambios en los parámetros del potencial<sup>258</sup> a diferencia de los rangos de los átomos dispersados. Recordemos que de acuerdo con la teoría de rangos, el rango de un átomo dispersado es directamente proporcional a su energía inicial elevada a un exponente que es función del potencial de interacción<sup>14,15</sup>. Este comportamiento es corroborado, además, en simulaciones de dinámica molecular<sup>248</sup>.

Analizadas nuestras secciones eficaces de recolocación de átomos de Zr en posiciones próximas a la interfase para bombardeo con distintos iones, podemos observar que apenas existen átomos que recorran en profundidad distancias mayores que  $10 \text{ \AA}$ . Es más, el ajuste de estas secciones eficaces a una función gaussiana, como la mostrada en la ecuación [120], se traduce en un valor de la anchura de la gaussiana  $\omega$  igual a  $6.8 \text{ \AA}$  para las tres especies analizadas: Kr, Ar y Ne.

$$[120] \quad y = y_0 + \frac{A}{\omega\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-\frac{2(x-x_c)^2}{\omega^2}\right)$$

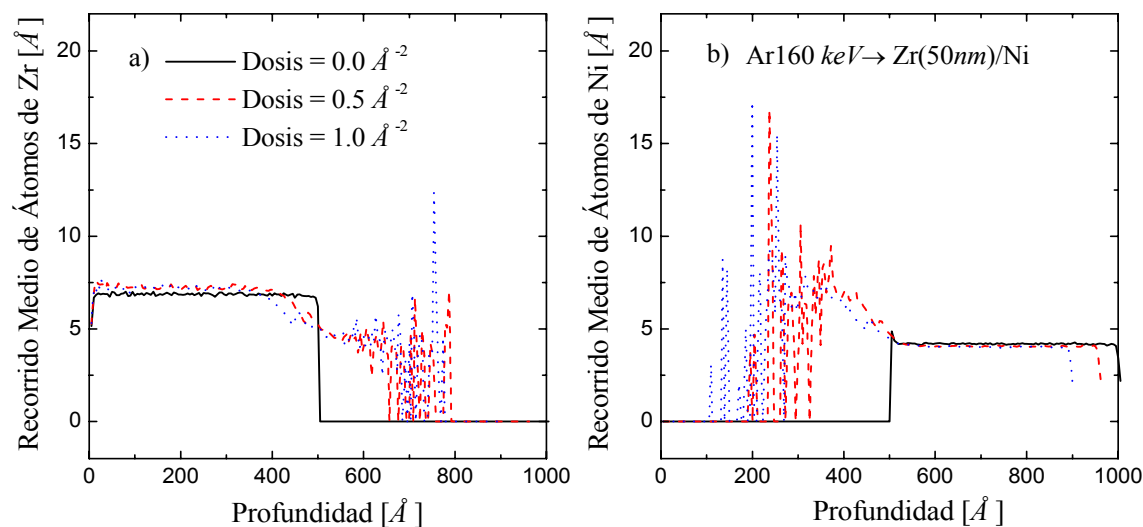


Fig. 44. Recorrido medio de los átomos recolocados de Zr a) y de Ni b) en función de la profundidad para diferentes dosis ( $0.0$ ,  $0.5$  y  $1.0 \text{ \AA}^{-2}$ ) en el bombardeo de  $\text{Zr}(50\text{nm})/\text{Ni}$  con Ar a  $160 \text{ keV}$ .

Relacionado con la anchura de la gaussiana se halla el recorrido medio de los átomos recolocados. Esta magnitud es una buena aproximación del rango medio proyectado para densidades no muy elevadas<sup>144</sup>. En la Fig. 44 mostramos el recorrido medio para átomos de Ni y Zr en función de la

profundidad en el bombardeo de Zr(50nm)/Ni con Ar y a diferentes dosis:  $0.0 \text{ \AA}^{-2}$ ,  $0.5 \text{ \AA}^{-2}$  y  $1 \text{ \AA}^{-2}$ . En el caso del Ni, el recorrido medio vale  $4.2 \text{ \AA}$  en casi toda la región donde éste es mayoritario, y en el caso del Zr este recorrido vale  $6.9 \text{ \AA}$  (obsérvese la coincidencia entre este valor y la anchura de la gaussiana a la que ajustamos la sección eficaz). En dichas curvas se puede observar además como los átomos de Zr que se introducen en la zona donde el Ni es mayoritario tienden a recorrer  $4.2 \text{ \AA}$ ; y viceversa, como los átomos de Ni que se introducen donde la concentración de Zr es mayor tienden a recorrer  $6.9 \text{ \AA}$ . Este hecho indica que el recorrido de un átomo sea del tipo que sea se halla determinado por la densidad de centros dispersores del medio en el que se desplaza. La evolución con la dosis hace que en la interfase el recorrido medio de los átomos sea un promedio de los valores existentes en las regiones donde el Ni y el Zr no se han mezclado.

Las curvas de la distancia promedio recorrida por los átomos en la dirección de bombardeo (distancia en profundidad) en función de la profundidad presentan cualitativamente las mismas características, difieren únicamente en el valor. En todas las profundidades donde el Zr es la única especie existente, la distancia en profundidad recorrida por los átomos es  $3.1 \text{ \AA}$ , y en todas aquellas donde la única especie es el Ni la distancia es  $1.9 \text{ \AA}$ . Al igual que ocurría para el recorrido medio, se observa que los átomos del blanco al pasar al lado de la interfase en que son minoritarios tienden a recorrer el valor medio asociado a esa región. Indiquemos, por último, que el promedio de la distancia en profundidad es aproximadamente la mitad del recorrido medio.

Otro resultado interesante acerca del rango medio es que el modelo Monte Carlo TOPSTUI predice el mismo valor para esta magnitud independientemente de la energía depositada en el sólido, y por tanto, del ion con el que se bombardea y su energía. Este hecho es una consecuencia de que en el promedio pesa más el recorrido de los átomos desplazados con bajas energías, que son la mayoría, que el recorrido de los desplazados con altas energías, que sí darían un promedio diferente para los distintos iones con los que se bombardea. El problema al que se enfrenta la BCA es que no tiene en cuenta que los átomos que recorren poca distancia tienden a retornar al cuerpo de la cascada y a recombinarse allí con las vacantes, tal y como predicen simulaciones de MD<sup>251,252</sup>, de manera que el rango medio experimental no coincide con el colisional. La no dependencia del rango medio con la energía depositada es una de las principales contradicciones con las predicciones de la dinámica molecular<sup>39,42</sup>, y una de las causas que llevan a obtener valores de la velocidad de mezclado que no se corresponden con los resultados experimentales. Las discrepancias entre las velocidades de mezclado obtenidas por la fórmula de Sigmund y Gras-Martí (ec. [118]) y experimentalmente han inducido a algunos autores<sup>237</sup> a considerar que sería necesario revisar los valores del rango medio proyectado de los átomos recolocados. Los valores del rango medio calculados por Jagielski et al.<sup>237</sup> a partir de la energía media de los átomos dispersados en la interfase aparecen en la Tabla 16. Junto a ella hemos expuesto los valores de la

velocidad de mezclado que se obtienen con estos rangos utilizando la fórmula de Sigmund y Gras-Martí. También mostramos en dicha tabla los valores experimentales. Estos valores son ahora bastante más parecidos a los resultados analíticos. En el siguiente tema volveremos a incidir sobre los rangos medios y su relación con el mezclado.

	N	Ne	Ar	Kr	Xe
$R_d [\text{\AA}]$	11	14	17	23	27
$d\sigma^2/d\phi [\text{\AA}^4] \text{ (S-G)}$	439	1157	4555	21845	44260
$d\sigma^2/d\phi [\text{\AA}^4] \text{ (Exp.)}$		1700	4700	20800	38500

Tabla 16. Rangos medios de átomos desplazados en la interfase obtenidos a partir de la energía media depositada en estos átomos. También se muestran los valores de mezclado obtenidos por la fórmula de Sigmund y Gras-Martí (S-G) con estos rangos y los valores experimentales (Exp.).

### 10.3. Volúmenes Atómicos Efectivos

El volumen efectivo de los átomos que se mezclan juega un papel importante a la hora de predecir la velocidad de mezclado. Este hecho nos induce a pensar que un buen modelo de relajación debe tener en cuenta la posible modificación de los volúmenes atómicos en función de la composición del medio, no habiendo actualmente ninguno y sólo estudios analíticos incipientes<sup>229,259</sup>. Los *volúmenes efectivos* influyen en la relajación, y además tienen efectos balísticos como son el cambio en el recorrido entre colisiones, aspecto que incide directamente en el rango medio de los átomos recolocados.

Supongamos que una interfase es atravesada por un determinado número de átomos. El mezclado es mayor conforme aumenta el volumen de estos átomos, ya que, el incremento en la curvatura del perfil de concentraciones es mayor. En la Fig. 45 se muestra, para un blanco discretizado en cuatro capas, el cambio en las concentraciones relativas cuando un átomo de una especie situado en una región donde su concentración es mayor cruza la interfase en un sentido, y un átomo de otra especie situado en una región donde su concentración es mayor atraviesa la interfase en el sentido opuesto. Después del paso de estos dos átomos por procesos colisionales se produce la relajación del blanco, este proceso sólo afecta al caso en el que los átomos tienen diferente volumen (caso b). En la figura se observa como una de las capas centrales disminuye su espesor, mientras que la capa contigua lo aumenta; la interfase, por

tanto, se desplaza hacia la izquierda. En este caso la relajación atenúa el mezclado, puesto que al estrechar la capa de concentración  $1/2$  disminuye la anchura de material totalmente mezclado. Sin embargo, *este efecto de relajación no es tan importante como el debido al tránsito colisional de los átomos*.

### Influencia del Volumen en el Mezclado Atómico

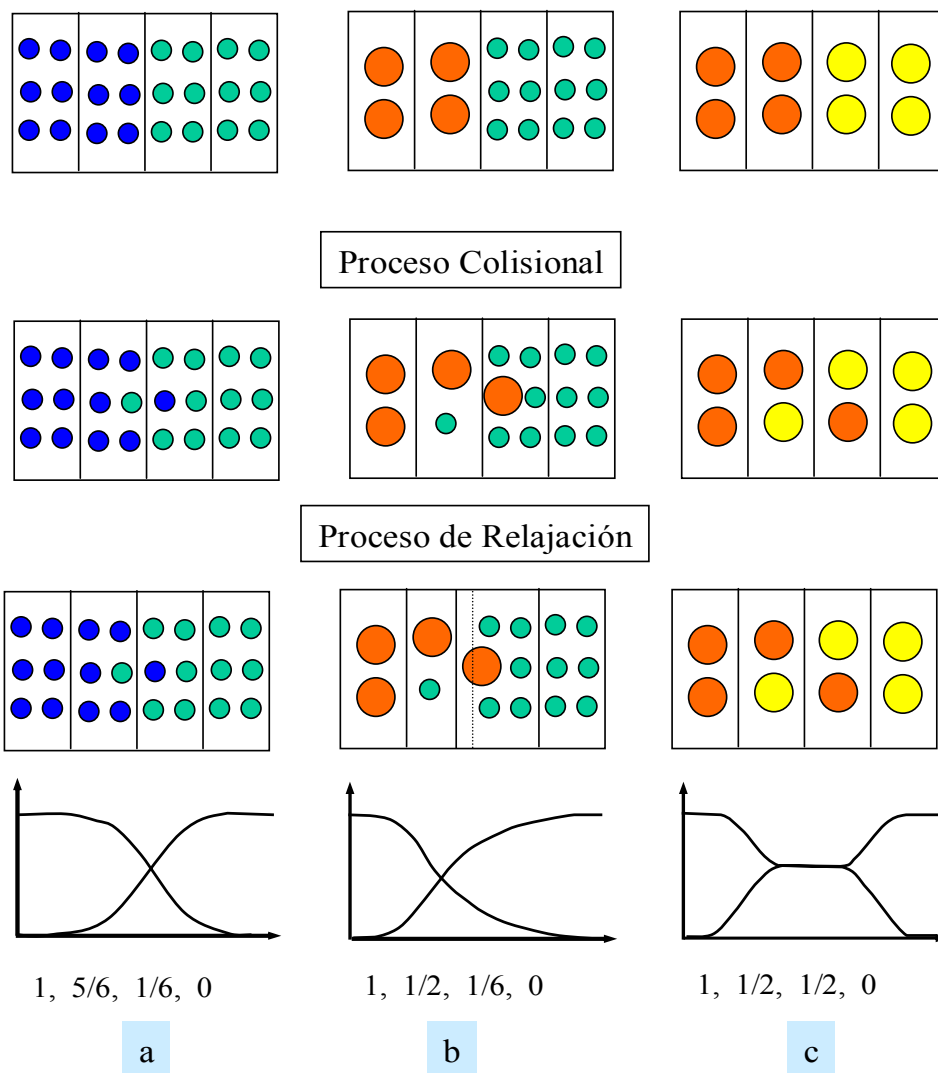


Fig. 45. Concentraciones relativas cuando un átomo de una especie cruza la interfase en un sentido y un átomo de otra especie la cruza en el sentido opuesto en un blanco discretizado en cuatro capas para diferentes volúmenes de estos átomos.

En la parte inferior del dibujo hemos representado la concentración relativa de las dos especies en función de la profundidad. Los valores de la concentración relativa de una especie en cada capa aparecen en la parte inferior. El valor de concentración  $1/2$  corresponde al de una capa totalmente



mezclada. A la vista de estos valores, tenemos que en el sólido de volúmenes mayores (caso c), las concentraciones se encuentran más próximas al valor de 1/2, por tanto, en este sólido el mezclado es mayor; le sigue el sólido de diferentes volúmenes (caso b); y, por último, se encuentra el sólido de volúmenes pequeños, que es el que presenta el menor mezclado (caso a). Este resultado se confirma en las simulaciones. Así, en el bombardeo de  $\text{Zr}(50\text{nm})/\text{Ni}$  con Ar a  $160\text{ keV}$  se tiene que si el volumen del Ni se hace igual al del Zr ( $23.51\text{ \AA}^3$ ), la velocidad de mezclado pasa de  $2175\text{ \AA}^4$  a  $3279\text{ \AA}^4$ . Por el contrario, si el volumen efectivo del Zr se hace igual al del Ni ( $10.96\text{ \AA}^3$ ), la velocidad de mezclado pasa a ser  $1275\text{ \AA}^4$ .

Si analizamos la energía depositada en primarios en la interfase a dosis cero (Fig. 46a), nos encontramos que ésta no justifica el orden de magnitud encontrado en el mezclado. Así, se observa que cuando al Ni se le da el volumen del Zr, el mezclado es mayor ( $3279\text{ \AA}^4$ ); sin embargo, la energía depositada es la menor de los tres casos (recordemos que mayor volumen implica menor densidad y, por tanto, menor energía depositada). En los otros dos casos simulados se tiene aproximadamente la misma energía depositada, si bien en el caso en el que al Zr se le da el mismo volumen que al Ni, la energía depositada por el ion en la especie que pasa en el sentido del bombardeo (Zr) es mayor. Sin embargo, tampoco este hecho hace que el mezclado ( $1275\text{ \AA}^4$ ) sea mayor que en el caso en que ambas especies tienen su volumen propio ( $2175\text{ \AA}^4$ ). De aquí cabe concluir que el efecto de la energía depositada no es determinante para explicar el orden de magnitud del mezclado atómico en estos casos.

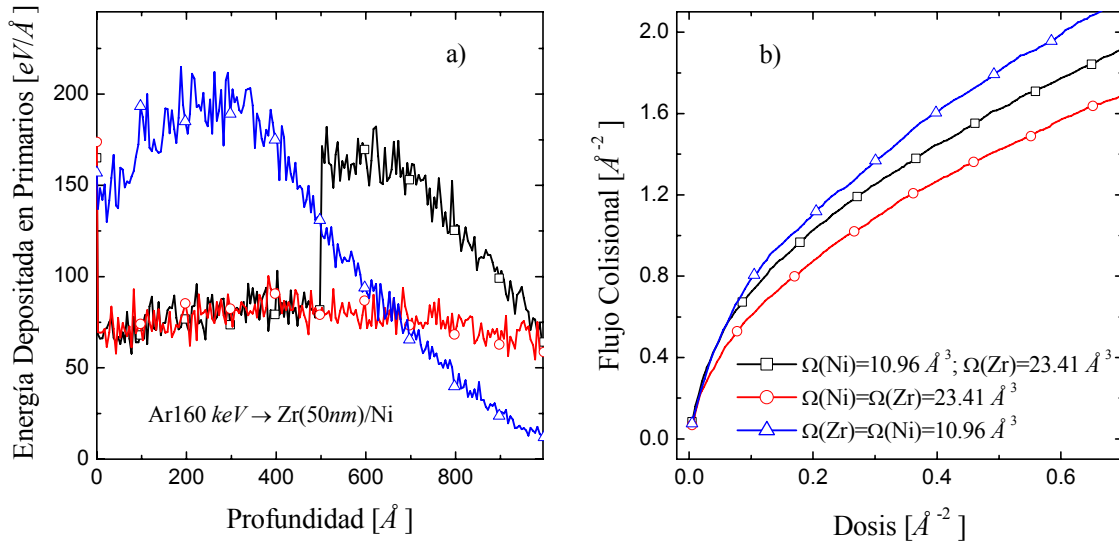


Fig. 46. Energía depositada en primarios a) y flujo colisional b) en la interfase para bombardeo de  $\text{Zr}(50\text{nm})/\text{Ni}$  con Ar a  $160\text{ keV}$  para distintos volúmenes atómicos efectivos del Zr y del Ni.

Las curvas de energía depositada y las de vacantes en función de la profundidad muestran el mismo comportamiento cualitativo. Este hecho hace que el número de átomos desplazados se halle en correspondencia directa con el valor de la energía depositada, e incide en la falta de correlación entre el número de átomos desplazados y el mezclado cuando se modifican los volúmenes atómicos. Así, en el caso de mayor mezclado ( $\Omega(\text{Zr}) = \Omega(\text{Ni}) = 23.51 \text{ \AA}^3$ ) se desplazan en la interfase  $4.5 \text{ átomos} \cdot \text{\AA}^{-1}$  de Zr y  $4.3 \text{ átomos} \cdot \text{\AA}^{-1}$  de Ni; en el caso de mezclado intermedio se desplazan en la interfase  $4.5 \text{ átomos} \cdot \text{\AA}^{-1}$  de Zr y  $9.8 \text{ átomos} \cdot \text{\AA}^{-1}$  de Ni (volúmenes propios); y en el caso de menor mezclado se mueven  $8.4 \text{ átomos} \cdot \text{\AA}^{-1}$  de Zr y  $8.3 \text{ átomos} \cdot \text{\AA}^{-1}$  de Ni ( $\Omega(\text{Zr}) = \Omega(\text{Ni}) = 10.96 \text{ \AA}^3$ ). En la Fig. 46b hemos representado el flujo colisional en los tres casos anteriores. Señalemos que el orden en que se disponen las curvas es el inverso al orden de magnitud encontrado en el mezclado. La curva que refleja un mayor tránsito de átomos corresponde a un sólido en el que el volumen del Zr es igual al del Ni. La curva de menor paso de átomos es la de un sólido en el que el volumen del Ni es igual al del Zr.

El cambio de los volúmenes también se traduce en un cambio en el recorrido de los átomos. Cuando los átomos de Zr tienen el volumen del Ni, disminuye su recorrido medio pasando del valor característico del Zr de  $6.9 \text{ \AA}$  a un valor,  $4.1 \text{ \AA}$ , muy próximo al del Ni. Cuando los átomos de Ni tienen el volumen del Zr, aumenta su recorrido medio pasando del valor del Ni de  $4.2 \text{ \AA}$  a un valor,  $7.2 \text{ \AA}$ , muy próximo al característico del Zr. Por tanto, nos encontramos con que en el caso de mayor mezclado todos los átomos recorren en promedio del orden de  $7 \text{ \AA}$ , y en el caso de menor mezclado recorren del orden de  $4 \text{ \AA}$ . En el caso de mezclado intermedio, tenemos átomos recorriendo  $7 \text{ \AA}$  y átomos recorriendo  $4 \text{ \AA}$ . Esta circunstancia explica el orden de magnitud del mezclado en estos casos simulados: un mayor recorrido en las dos especies coincide con un mayor mezclado, y un menor recorrido de las dos especies se traduce en un menor mezclado.

Resumiendo, desde el punto de vista colisional, un mayor mezclado en casos hipotéticos en los que se producen alteraciones significativas de los volúmenes efectivos se explica porque aun pasando menos átomos, los átomos que pasan a la región en que son minoritarios penetran más dentro de ésta. Además al ser más voluminosos se produce una mayor inflexión en el perfil de concentraciones. Podemos concluir que el volumen y el recorrido medio de los átomos son magnitudes estrechamente relacionadas; y que el recorrido de los átomos afecta al mezclado de una forma más directa que el flujo colisional.

## 10.4. Efectos Asociados al Sentido del Bombardeo

En la Fig. 41d aparece el flujo colisional y total de Ni y Zr para un blanco de Ni(50nm)/Zr bombardeado con Ar a 160 keV. El flujo colisional de esta gráfica muestra un comportamiento altamente anisótropo comparada con la de Zr/Ni, debido a que los efectos de paso de momento (sentido del bombardeo) y de energía depositada (mayor en el Ni) se superponen. Sin embargo, el proceso de relajación da lugar a que el flujo total de esta gráfica sea mucho más isótropo comparada con la de Zr/Ni. En esta figura se aprecia como cuando la especie de la capa superficial, en este caso el Ni, tiene menos volumen, el flujo colisional se caracteriza porque es esta especie la que tiene predilección por pasar tanto a baja como a alta dosis. Por tanto, en la bicapa Ni(50nm)/Zr no se da el distinto comportamiento de los flujos que tenía lugar en el caso del sistema Zr(50nm)/Ni para baja y alta dosis. La explicación de este efecto se halla relacionada con el hecho de que sobre el Ni se deposita más energía (capa más densa), y cuando se trata de Ni(50nm)/Zr esta especie pasa siempre en el sentido del bombardeo. En el caso del Zr(50nm)/Ni, el Ni pasa en sentido contrario al del bombardeo.

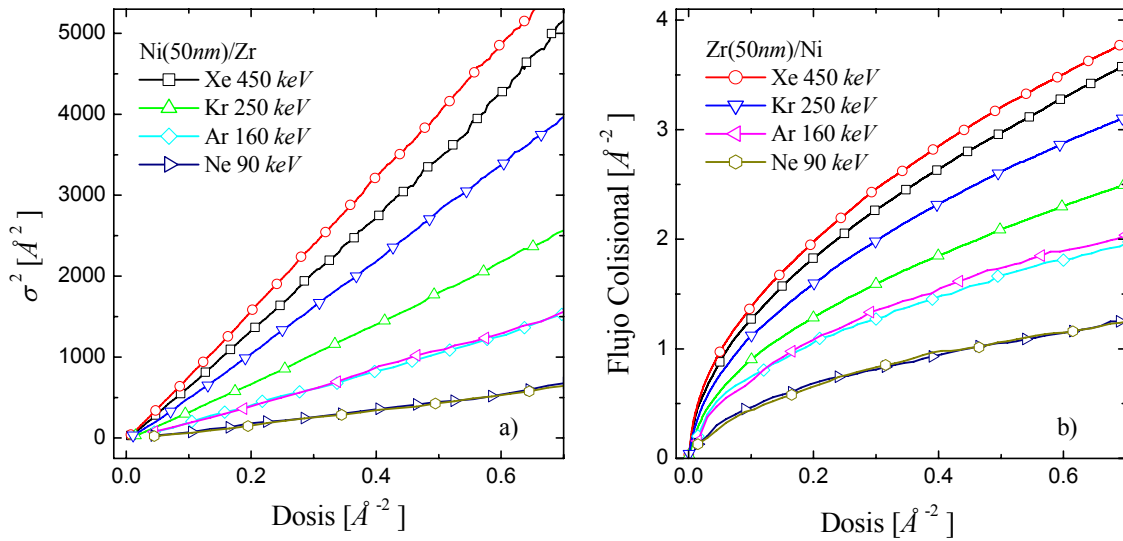


Fig. 47. Varianza a) y flujo colisional b) en función de la dosis para bombardeo de Zr(50nm)/Ni y Ni(50nm)/Zr con Ne, Ar, Kr y Xe.

También hemos comprobado si es equivalente bombardear un blanco de Zr(50nm)/Ni a bombardear un blanco de Ni(50nm)/Zr en lo referente a la velocidad de mezclado que se obtiene. En la Fig. 47a aparece representada la varianza en función de la dosis para Ne, Ar, Kr y Xe en los dos sistemas Zr(50nm)/Ni y Ni(50nm)/Zr. En ella se observa como en el caso del Ne y el Ar, los sistemas Zr(50nm)/Ni y Ni(50nm)/Zr presentan la misma velocidad de mezclado; sin embargo, esto no es cierto para el Kr o

para el Xe. Además es curioso comprobar como para el Kr las diferencias en la velocidad de mezclado son mayores que para el Xe. El flujo colisional mostrado en la Fig. 47b corrobora estos resultados puesto que presenta las mismas características. En la Fig. 48 se muestra la energía depositada en primarios en la interfase para bombardeo con Kr y Ar. En el caso del Ar las curvas de energía son simétricas en torno a la interfase. En el caso del Kr la mayor energía depositada en el sistema Zr(50nm)/Ni nos pronostica una mayor velocidad de mezclado para esta estructura. El efecto determinante en este caso es el hecho de que la masa del Kr se halle entre medias de la del Ni y del Zr, ya que, las diferencias en la velocidad de mezclado de Zr(50nm)/Ni y Ni(50nm)/Zr sólo son importantes para este ion, no existen para el Ar o el Ne, cuyas masas son inferiores a las masas de Ni y Zr, y no son muy relevantes para el Xe cuya masa es mayor que la de los dos componentes del blanco.

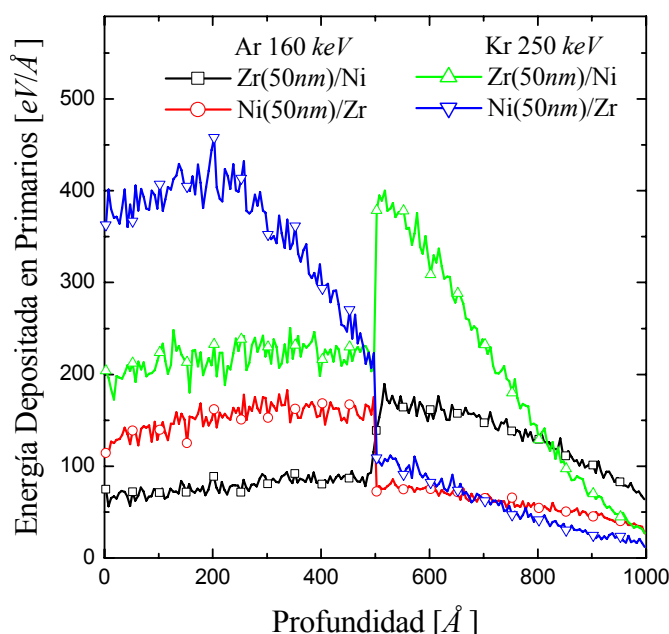


Fig. 48. Energía depositada en primarios por el ion para bombardeo de Zr(50nm)/Ni y Ni(50nm)/Zr con Ar y Kr.

Una consecuencia que se extrae de estas simulaciones es que el mezclado de interfases simétricas es diferenciable para bombardeo con un ion cuya masa sea del orden o superior a la masa de los dos componentes del blanco. Resaltamos además, la correspondencia que existe entre la velocidad de mezclado y el orden de magnitud del flujo colisional y la energía depositada en la interfase.

Bandwell et al.<sup>260</sup> sugirieron que el flujo de átomos hacia dentro del material era proporcional a la densidad de energía depositada multiplicada por la raíz cuadrada de la velocidad de mezclado,  $F_D \sqrt{v_m}$ . Por tanto, el cociente de flujos en el sentido de bombardeo de los sistemas Zr/Ni y Ni/Zr debería ser aproximadamente de 1, pues la velocidad de mezclado y la energía depositada coinciden. Si

usamos la Tabla 14 para calcular el cociente de dichos flujos, obtendríamos un valor de 1.27, muy próximo a la estimación del anterior modelo analítico.

## 10.5. Conclusiones

Desde el punto de vista tecnológico, el factor externo que modifica de manera más directa la velocidad de mezclado es el tipo de ion con el que se bombardea, ya que, de él depende la energía depositada en la interfase; y tal y como establecen resultados analíticos<sup>56,57</sup>, el mezclado es directamente proporcional a esta energía. En este capítulo hemos comparado los valores de mezclado que obtiene nuestro modelo con valores de mezclado analíticos<sup>56,57</sup> y con valores experimentales para bombardeo de Zr(50nm)/Ni con distintos iones, encontrando discrepancias considerables entre los resultados teóricos (analíticos o de simulación) y los experimentales, especialmente para altas energías depositadas en la interfase. Una primera explicación de estas diferencias la encontramos en la propia linealidad de nuestro modelo de recolocación que no tiene en cuenta efectos de interacción en cascadas densas.

En el sistema Zr(50nm)/Ni, la relajación se opone al tránsito de Zr y favorece el paso de Ni a alta dosis, mientras que a baja dosis su efecto es el contrario, aunque de menor importancia. En el sistema Ni(50nm)/Zr no se produce esta distinción, y la relajación siempre se opone al paso de Ni y favorece el paso de Zr. El efecto determinante es que la energía depositada en el Ni es mayor, y es esta especie la que pasa en el sentido del bombardeo. Este modelo de relajación es bastante simple en comparación con los complejos fenómenos termodinámicos de mezclado por espigas térmicas que se dan experimentalmente en cascadas densas, y que son responsables en gran medida de la discrepancia entre los valores de la velocidad de mezclado experimentales y simulados.

En el estudio microscópico del bombardeo con diferentes iones y energías, hemos visto que el mezclado se puede explicar por el flujo colisional de átomos en la interfase. Sin embargo, el rango de los átomos recolocados también es una magnitud importante para explicar órdenes de magnitud en el mezclado de una interfase. Si los átomos que cruzan la interfase penetran más profundamente en la región donde son minoritarios incrementarán el mezclado. Una de las principales fuentes de discrepancia entre el valor del mezclado experimental y simulado proviene del valor que estiman los modelos BCA para el rango, rango que es aproximadamente igual para bombardeo con cualquier ion y, por tanto, independiente de la energía depositada. Las simulaciones de MD corroboran el hecho de que los átomos

recolocados a pequeñas distancias, que son la gran mayoría, se recombinan con el núcleo de vacantes de la cascada, de esta manera los átomos más energéticos contribuirán más, y aumentará el rango promedio de la distribución con la energía depositada. Cuando lo que tratamos de comprobar es la influencia en el mezclado de los volúmenes atómicos efectivos de las especies, encontramos que el recorrido de los átomos es un factor más determinante que el número de átomos que cruzan la interfase.

También, hemos intentado profundizar más en el mezclado de una interfase comparando el bombardeo de la misma en los dos sentidos, esto es, comparando los valores de mezclado que se obtienen en los sistemas  $Zr(50nm)/Ni$  y  $Ni(50nm)/Zr$ . Hemos encontrado que la velocidad de mezclado es la misma para bombardeo con iones más ligeros que los componentes del blanco, y se diferencia cuando la masa es del mismo orden o mayor. La razón que subyace a este efecto es el diferente flujo colisional.



## **11. INFLUENCIA DEL MODELO EN LAS PREDICCIONES DE MEZCLADO: MEJORAS**

En el mezclado atómico inducido por bombardeo iónico aparecen involucrados varios mecanismos de transporte atómico<sup>247</sup> tales como el colisional, el transporte por espigas térmicas, y varios procesos inducidos por radiación como la segregación (RIS) o la difusión (RED). En este capítulo analizamos el efecto del bombardeo iónico en los cambios espaciales de composición en el blanco debido sólo a los mecanismos colisionales<sup>56,57</sup>. En este sentido, pretendemos entender la influencia en el mezclado de interfases de los componentes del modelo de simulación colisional. Esto no significa que una descripción puramente colisional sea suficiente para explicar las variaciones reales de concentración que tienen lugar en un blanco, pero sí que dado que en bastantes casos la fase colisional juega un papel preponderante en este efecto, es necesario un conocimiento profundo del modelo BCA que explica esta fase, en especial, de la influencia de sus distintas partes en los resultados.

Bajo bombardeo iónico, los átomos dispersados de distintas especies atómicas se recolocan de modo diferente, de forma que su distribución espacial en torno a una interfase depende de distintos factores. La capacidad para predecir tales cambios de composición es un importante avance en los modelos de mezclado atómico. Sin embargo, hoy en día no se han perfeccionado suficientemente las características de estos modelos. Para describir el transporte atómico colisional en blancos



multicomponentes bajo bombardeo se han utilizado teorías analíticas<sup>2,55,58,192,207</sup>, simulaciones Monte Carlo<sup>26,203,204,261-263</sup> y métodos combinados<sup>184,231</sup>. Todos estos procedimientos se basan fundamentalmente en la aproximación de colisión binaria (BCA)<sup>264,265</sup>. Esta aproximación se ha utilizado con éxito en la descripción de numerosos fenómenos de interacción ion-sólido, tales como la retrodispersión de iones, la implantación o el “sputtering”. También podría esperarse que la BCA fuese aplicable para describir los fenómenos de mezclado atómico en el bombardeo de blancos multicomponentes<sup>231</sup>. Una manera de comprobar esta validez es probar que la sustitución de los diferentes componentes de nuestro modelo por otros físicamente plausibles no da lugar a variaciones significativas en los resultados que se obtienen. Este aspecto será analizado en el presente capítulo.

Nuestro interés por explicar resultados experimentales en sistemas bicapa bombardeados con diferentes iones<sup>237,266</sup>, hizo que observásemos, en el capítulo anterior, las discrepancias existentes entre los valores de mezclado experimentales y los obtenidos por simulación. Por este motivo, nuestro objetivo principal en este capítulo será crear un modelo de simulación capaz de obtener mejores predicciones<sup>186</sup> de velocidad de mezclado. Para ello, debemos analizar los principales modelos de simulación Monte Carlo de procesos colisionales bajo la hipótesis de colisión binaria (BCA), y valorar la influencia de sus diferentes partes (recorrido entre colisiones, parámetro máximo de impacto y elección de la especie blanco en la colisión) en el proceso de mezclado atómico de una interfase<sup>186,267</sup>. También deberemos conocer la dependencia de la velocidad de mezclado<sup>185</sup> con respecto de los diferentes parámetros que modelan el blanco en una simulación Monte Carlo, a saber, energías de desplazamiento, de corte y de enlace. Finalmente, analizaremos como se desplaza la posición de la interfase durante el bombardeo, y cómo se extrapolan estos resultados al movimiento de marcadores. En todos los casos explicaremos los resultados a la luz de su influencia en los efectos balísticos, es decir, esclareceremos la dependencia de los procesos de mezclado con el recorrido de los átomos en colisión y con el número de átomos dispersados. Todas las simulaciones realizadas fueron hechas con el código TOPSTUI<sup>183,184</sup>, basado en la resolución de la ecuación de balance, introduciendo en ella las secciones eficaces de recolocación calculadas mediante una técnica Monte Carlo basada en un modelo BCA.

## 11.1. Modelos Monte Carlo

Para simular los procesos de interacción ion-sólido<sup>66</sup> se han diseñado un gran número de códigos basados en el principio Monte Carlo. En nuestro caso estamos interesados en los diferentes

componentes de los modelos en los que se basan estos códigos. Nuestro objetivo será introducirlos en el nuestro, y así ver las diferencias que se obtienen en las predicciones de la velocidad de mezclado. En concreto, nos centraremos en los modelos de los códigos DYNA<sup>268</sup> y TRIDYN<sup>148</sup>. Las características del código TOPSTUI se comentaron en los apartados 5.1 y 5.2.

Las diferencias entre los modelos físicos de los códigos de computadora que simulan las cascadas de colisión y, por tanto, el movimiento de los átomos dispersados (esto es, recorrido entre colisiones, parámetro máximo de impacto y átomo blanco en colisión), pueden afectar a la longitud de los saltos de difusión y a la frecuencia de éstos para las especies atómicas constituyentes del blanco. Una manera directa de determinar la importancia relativa de los diferentes componentes de los modelos de los distintos códigos de computadora es introducir alteraciones específicas en los mismos y analizar los resultados obtenidos. A continuación, estudiaremos la sensibilidad de los resultados de mezclado al uso de diferentes modelos físicos correspondientes a distintos códigos de simulación. En particular, hemos reemplazado las partes del código original TOPSTUI que calculan el recorrido entre colisiones, el parámetro máximo de impacto, y el átomo blanco de la colisión, por aquellas partes basadas en los modelos físicos del código TRIDYN y del código DYNA. De acuerdo con estas ideas, hemos obtenido una serie de resultados<sup>186</sup> por medio de diferentes versiones del código TOPSTUI creadas con las modificaciones antes mencionadas.

### 11.1.1. Códigos DYNA y TRIDYN

El código DYNA<sup>268</sup> es similar en sus características generales a la versión original de TRIDYN<sup>203</sup>, excepto en los detalles de la descripción del recorrido entre colisiones y los procesos de colisión elástica. El esquema de relajación usado para acomodar la composición dinámica es también similar a la de TRIDYN. De hecho, el tópico de la relajación del blanco es complicado en sí mismo<sup>2,55,58,207</sup>, y sus efectos y fundamentos físicos no se encuentran muy resueltos.

En el código DYNA, una aproximación inicial al valor del recorrido entre colisiones entre la colisión elástica actual ( $n-1$ ) y la siguiente  $n$  es:

$$[121] \quad \lambda^{(0)} = (\Omega_{j(n-1)}^{1/3} + \Omega_{j(n)}^{1/3}) / 2$$

donde  $\Omega_j$  es el volumen de la especie atómica  $j$ ; y  $j(n-1)$  y  $j(n)$  denotan las especies de los átomos blanco en la actual y siguiente colisión, respectivamente. Para especificar la especie  $j$  de la colisión  $n$  utilizamos la siguiente relación:

$$[122] \quad \delta_1 \leq \sum_{j=0}^{j(n)} N_{j;k} \Omega_j \beta_j$$

donde  $\delta_1$  es un número aleatorio,  $k$  es el número de capa correspondiente a la profundidad del átomo blanco en la colisión  $n$ ,  $j(n)$  es el mínimo de todos los posibles valores de  $j$  que satisface la relación [122],  $N_{j;k}$  es la concentración de los átomos de la especie  $j$  en la capa  $k$ , y  $\beta_j$  es un factor que permite una cierta flexibilidad en el modelo. Recordemos que de acuerdo al criterio de estabilidad de un sólido (ec.

[27]) se debe verificar  $\sum_{j=0}^n N_{j;k} \Omega_j = 1$ . Por ejemplo, todos los  $\beta_j$  son iguales a la unidad en la versión

original de DYNA, lo que significa que la probabilidad de una colisión para una partícula en movimiento con un átomo blanco de la especie  $j$  es proporcional a la fracción de volumen local ocupada por los átomos de esta especie en la profundidad en la que se encuentra la partícula en movimiento.

En el código DYNA el valor del parámetro máximo de impacto,  $p_{max}$ , en la colisión  $n$  queda definido por la relación:

$$[123] \quad \pi p_{max}^2 = \Omega_{j(n)}^{2/3}$$

El parámetro de impacto en una colisión se obtiene entonces por la ecuación  $p = p_{max} \delta_2^{1/2}$ , siendo  $\delta_2$  un número aleatorio. Conocido  $p$  se mejora la estimación del camino libre dado por la ecuación [121], y se evalúa con una aproximación adicional como:

$$[124] \quad \lambda = ((\lambda^{(0)})^2 - p^2)^{1/2}$$

puesto que  $\lambda^{(0)}$  representa la distancia entre los núcleos de los átomos blanco en dos colisiones sucesivas más que un recorrido libre de partículas en movimiento.

El código TRIDYN calcula el parámetro máximo de impacto  $p_{max}$  y el recorrido entre colisiones  $\lambda$  a través de las siguientes relaciones:

$$[125] \quad \pi p_{max}^2 = N_k^{-2/3}$$

$$[126] \quad \lambda = N_k^{-1/3}$$

donde  $N_k$  indica la concentración atómica total en la capa  $k$ .

La especie en colisión se obtiene asignando los valores  $(N_k \Omega_j)^{-1}$  a los factores  $\beta_j$  de la ecuación [122]. Suponemos, por tanto, que la probabilidad de colisiones con un átomo de la especie  $j$  es proporcional a su fracción atómica en la capa. Una tercera posibilidad utilizada en los códigos TOPSTUI y EVOLVE<sup>26</sup> consiste en suponer que la probabilidad es proporcional al producto de la concentración atómica de esa especie  $N_{j,k}$  por la sección eficaz total de colisión  $\sigma_{max}$ , esto es,  $\beta_j = \Omega_j^{-1} \sigma_{max}$ .

## 11.2. Velocidad de Mezclado para Diferentes Modelos

La magnitud física que mide el mezclado en una interfase es la velocidad de mezclado  $v_m = d\sigma^2/d\phi$ <sup>185</sup>, esta magnitud cuantifica la razón del cambio con la dosis del perfil de concentraciones en una interfase (medido este perfil por el parámetro  $\sigma^2$  o varianza). El blanco elegido para las diferentes simulaciones es una bicapa Zr(50nm)/Ni, sistema del que se dispone de resultados de mezclado experimentales realizados a baja temperatura, y por tanto, evitando procesos como la difusión realizada por radiación<sup>238</sup>. Los parámetros que modelan el blanco son la energía de desplazamiento  $E_d=10$  eV, la energía de enlace  $E_b=3$  eV, y la energía de corte  $E_c=3$  eV. Los volúmenes atómicos de las especies blanco fueron calculados a partir de la densidad de los componentes puros. El espesor de las capas en la discretización inicial del sólido fue de 5 Å. En la mayoría de los casos y con objeto de realizar comparaciones, vamos a utilizar el bombardeo con Kr a 250 keV. Elegimos Kr dado que para este ion el valor de la velocidad de mezclado obtenida por simulación y el valor experimental empiezan a mostrar un importante desacuerdo.

Nos centramos en primer lugar en analizar la influencia de la *elección de la especie blanco en colisión*, aspecto que juega un papel primordial en la recolocación atómica preferencial. Los valores de la velocidad de mezclado que se obtienen para las diferentes versiones del código TOPSTUI obtenidas reemplazando su modelo de búsqueda de la especie blanco por los modelos de los códigos DYNA<sup>268</sup> y TRIDYN<sup>203</sup> se muestran en la Tabla 17. Los resultados de TRIDYN y TOPSTUI son muy parecidos porque en TRYDIN la probabilidad de colisión con una especie es proporcional a la concentración atómica (la concentración de Zr es el doble de la concentración de Ni), y en TOPSTUI es proporcional al producto del parámetro máximo de impacto por la concentración atómica, y los parámetros máximos del código TOPSTUI en cada región son muy parecidos entre sí para todas las especies<sup>184</sup>. En DYNA la probabilidad de colisión es proporcional al producto de la concentración atómica por el volumen. Con nuestra elección del valor del volumen, la probabilidad es un 1/2 para cada especie. De aquí podemos concluir también que disminuyendo la probabilidad de colisionar con el átomo que pasa en el sentido de

bombardero se disminuye el mezclado, aunque no en el mismo orden de magnitud. El efecto en el mezclado del procedimiento de búsqueda de la especie blanco en una colisión no es decisivo en ningún caso.

	Especie	$p_{max}$	Especie, $p_{max}$ y R.e.c.
TRIDYN	5855	6037	5317
DYNA	5638	5571	5112
TOPSTUI	5745		

Tabla 17. Modelos insertados en el código TOPSTUI correspondientes a los códigos TRIDYN y DYNA, y velocidades de mezclado en  $\text{\AA}^4$  que predicen para bombardeo de  $\text{Zr}(50nm)/\text{Ni}$  con Kr a 250 keV. Estos modelos son la elección de la especie blanco en una colisión (“Especie”), el cálculo de los parámetros máximos de impacto (“ $p_{max}$ ”), y la obtención del recorrido entre colisiones (“R.e.c.”). También se muestra el resultado obtenido por el código TOPSTUI original.

El *parámetro máximo de impacto* establece un radio máximo de interacción entre las partículas. Si un modelo asigna a una colisión entre dos átomos un parámetro máximo de impacto mayor, se podrán producir interacciones más débiles, con lo cual los átomos podrán recorrer mayores distancias; esto hará que aquellos que crucen la interfase lleguen más lejos, y por tanto, se produzca un mayor mezclado. Este efecto se puede corroborar si multiplicamos el parámetro de impacto (no el máximo) de las colisiones de los átomos de energía menor que 100 eV por un valor de 3. El mezclado en este caso pasa a tomar un valor un orden de magnitud mayor, 25286  $\text{\AA}^4$ , que se halla muy próximo al valor experimental. El valor de 3 se escogió por un método de prueba y error para aproximarnos al resultado experimental. En DYNA, el parámetro máximo de impacto es proporcional a la raíz cúbica del volumen atómico de la especie, y en TRIDYN se obtiene de la concentración atómica total en cada capa infinitesimal en la que el blanco se divide para la simulación. En sistemas bicapa, para baja dosis ambos modelos coinciden en sus predicciones debido a que los perfiles de concentración apenas han sido modificados por el mezclado. Cuando la dosis crece, en simulaciones con TRIDYN, el parámetro máximo cerca de la interfase en la región de Zr decrece y en la región de Ni crece, ya que, la concentración sufre el comportamiento opuesto. El modelo DYNA no contempla ningún reajuste en el valor de los parámetros máximos de impacto cuando se alteran las concentraciones, ya que, esta magnitud es función sólo del volumen atómico. Contrariamente a lo que se espera, TRIDYN predice mayor mezclado que DYNA. Los resultados aparecen expuestos en la Tabla 17. La razón de esta contradicción es que, en el modelo TOPSTUI, la probabilidad de una colisión es proporcional al cuadrado del parámetro máximo de impacto por la concentración atómica. A partir de esta probabilidad se obtiene el recorrido entre colisiones. Por

tanto, parámetros menores dan lugar a mayores distancias recorridas, y por consiguiente, a un mayor mezclado. Este efecto es más importante que la posibilidad de permitir interacciones más débiles, con lo cual se explica el resultado anterior. En TOPSTUI los parámetros máximos de impacto relativos para las especies se obtienen imponiendo que un proyectil transfiera la misma energía cinética a todas las especies del blanco. De esta forma, el parámetro máximo de impacto del Ni es 1.01 mayor que el del Zr. El valor absoluto se calcula imponiendo que el espacio del blanco se llene<sup>184</sup>. Los parámetros máximos del Zr y del Ni tienen un valor muy similar a las predicciones del código TRIDYN, pero en nuestro modelo estas magnitudes dependen de la concentración atómica media en la región de Zr y en la región de Ni, y no en cada capa infinitesimal, debido a esto su valor cambia menos que en el código TRIDYN a medida que la dosis crece, y como resultado, el mezclado es menor. Un modelo TOPSTUI en el que los parámetros máximos se calculan utilizando las concentraciones de cada capa infinitesimal en las que se discretiza el blanco, en lugar del promedio de la concentración en la región entera, conduce a un valor del mezclado de  $6060 \text{ Å}^4$  muy parecido al del modelo TRIDYN.

Analizamos ahora los cambios que se producen en el mezclado, cuando insertamos en el código TOPSTUI el *modelo completo* de los códigos TRIDYN y DYNA, esto es, parámetro máximo de impacto, recorrido entre colisiones y elección de la especie en colisión. En DYNA, el recorrido entre colisiones se calcula usando el volumen de las especies blanco en dos colisiones sucesivas, y en TRIDYN, éste se obtiene de la inversa de la raíz cúbica de la concentración atómica total en una capa infinitesimal (ec. [126]). Si en el código TOPSTUI el recorrido entre colisiones se calcula por el modelo TRIDYN, se obtiene un valor de mezclado de  $5353 \text{ Å}^4$ , ligeramente inferior al modelo TOPSTUI original. Si insertamos en el código TOPSTUI todo el modelo TRIDYN (recorrido entre colisiones, parámetro máximo de impacto y búsqueda de la especie blanco en la colisión), el valor de mezclado es muy parecido al anterior  $5317 \text{ Å}^4$  (Tabla 17). Este hecho viene a significar que de los tres factores anteriores el más importante es el del cálculo del recorrido entre colisiones. A esta conclusión también se llega si comparamos este último valor ( $5317 \text{ Å}^4$ ), con el del código TOPSTUI original ( $5745 \text{ Å}^4$ ), ya que, el mezclado decrece, a diferencia de lo que ocurría cuando sólo se sustituía el modelo de obtención de los parámetros máximos de impacto ( $6037 \text{ Å}^4$ ), o cuando sólo se cambiaba el modelo de búsqueda de la especie blanco en la colisión ( $5855 \text{ Å}^4$ ). El mismo comportamiento se obtiene cuando el modelo DYNA completo se inserta en el código TOPSTUI. Otra simulación interesante fue la que realizamos eliminando el *frenado electrónico* del modelo TOPSTUI. La velocidad de mezclado obtenida en este caso fue de  $8528 \text{ Å}^4$ , es decir, un valor notablemente superior a los de la Tabla 17. Este aspecto confirma la importancia que tiene el recorrido medio de los átomos en el mezclado en una interfase.

En definitiva, el parámetro fundamental que determina la velocidad de mezclado en los modelos de simulación es el recorrido entre colisiones, teniendo menos importancia el cálculo de los parámetros

máximos de impacto y la elección de la especie blanco en la colisión. Los valores de la Tabla 17 demuestran, además, que todos los modelos guardan cierta coherencia en las predicciones del mezclado que realizan.

### 11.3. Energías Características del Blanco

A continuación, mostramos la importancia de considerar unos *valores energéticos* acertados *que modelen el blanco*. En el apartado 5.1.2, se describió el significado físico de las energías características del sólido. Recordemos, además, que todas las simulaciones realizadas en el capítulo anterior se hicieron con una *energía de desplazamiento*  $E_d=10$  eV, una *energía de corte*  $E_c=3$  eV y una *energía de enlace*  $E_b=3$  eV. Dada la dificultad de obtener unos valores apropiados de estas magnitudes *en condiciones de bombardeo*, debido a la amorfización de la red y a otros efectos de cascada, nos planteamos la posibilidad de que dichos valores sean un tercio de los anteriores, es decir,  $E_d=3$  eV y  $E_c=E_b=1$  eV. El valor de mezclado que se obtiene en este caso para bombardeo con Kr es de  $13043 \text{ \AA}^4$ . Por tanto, ha sufrido un aumento aproximadamente de 3 veces. Este incremento se explica por dos efectos, por un lado, aumenta el recorrido de los átomos al disminuir  $E_c$  y  $E_b$ , y por otro, aumenta el número de átomos en movimiento al disminuir  $E_d$ .

Vamos a detenernos en el efecto de las energías características del sólido sobre el mezclado en una interfase<sup>185</sup>. Cambiando el valor de la *energía de enlace*,  $E_b$ , modificamos la energía cedida a la red. Se puede comprobar como al aumentar la energía de enlace, disminuye la velocidad de mezclado. Quitar más energía a los átomos que salen de las colisiones se traduce, por un lado, en disminuir la energía que se deposita por colisiones en el blanco, y por otro, en disminuir el recorrido medio de los átomos. No olvidemos que el rango medio de los átomos se halla estrechamente relacionado con el mezclado atómico<sup>56,57</sup>. En general, a la energía de enlace se le asigna el mismo valor que a la de corte, ya que esta elección suele ser la más acertada físicamente; además, ambas energías afectan fundamentalmente al recorrido de los átomos, por ello no nos preocuparemos más de su valor.

En la Fig. 49 representamos la velocidad de mezclado,  $v_m = d\sigma^2/d\phi$ , que se obtiene para diferentes valores de la energía de desplazamiento y de la energía de corte en un blanco de Zr(50nm)/Ni bombardeado con Ar a 160 keV. Aumentar la *energía de desplazamiento*,  $E_d$ , equivale a poner en movimiento menos átomos en la cascada, aunque el recorrido en promedio de estos átomos aumentará,

dado que se eliminan de la cascada aquellos con energías iniciales pequeñas. El primero de los efectos disminuye el mezclado, mientras que el segundo lo aumenta. A tenor de los resultados primará el primero de ellos. La velocidad de mezclado también depende de la *energía de corte*,  $E_c$ , cuyo valor es normalmente menor que el de la energía de desplazamiento. Si aumentamos su valor, disminuirá la distancia que recorren los átomos y, por tanto, disminuirá el mezclado. De la Fig. 49 se deduce que el mezclado atómico depende en mayor medida de la energía de corte que de la de desplazamiento, es decir, es más sensible al efecto de la energía de corte sobre el recorrido de los átomos que al efecto de la energía de desplazamiento sobre el número de estos puestos en movimiento. Simulaciones de MD muestran que el aumento de la energía de cohesión del sólido disminuye el rango especialmente de los átomos de pequeña energía inicial, mientras que la densidad de átomos dispersados se ve sólo moderadamente afectada<sup>248</sup>. Una de las conclusiones que se extrae de estos resultados es la estrecha dependencia del mezclado atómico en una interfase de los átomos poco energéticos tanto por lo que recorren como por su número. Este aspecto era una de las claves en el proceso de recolocación atómica preferencial, y vuelve a ser determinante en el mezclado atómico en una interfase.

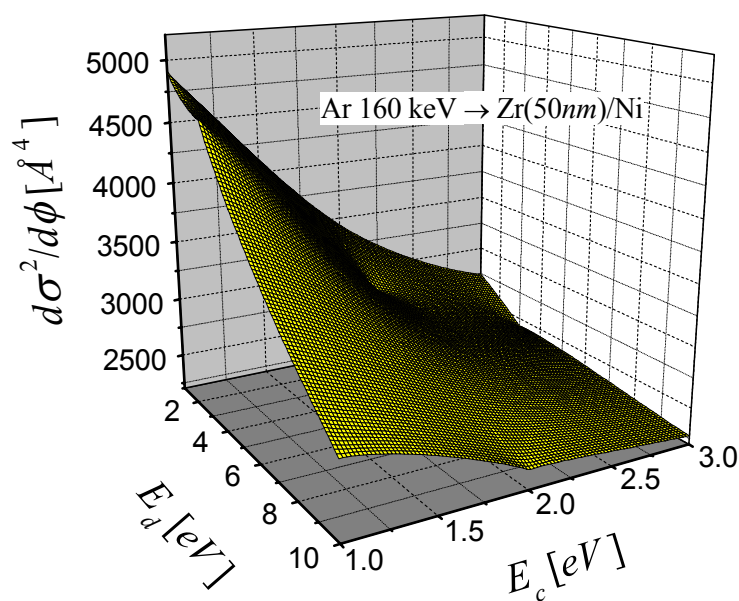


Fig. 49. Dependencia de la velocidad de mezclado con la energía de desplazamiento y de corte para bombardeo de un blanco de Zr(50nm)/Ni con Ar a 160 keV.

La forma de estimar el valor de las energías características del blanco es utilizar las técnicas de MD con un potencial de muchos cuerpos apropiado. La energía de desplazamiento se obtiene calculando la energía mínima que se debe comunicar a un átomo de red para desplazarlo. Esta energía dependerá indudablemente de la dirección cristalográfica, aunque se suele escoger el valor más pequeño<sup>231</sup>. La energía de enlace puede asociarse a la suma de la energía de formación de un intersticial más la de formación de una vacante, y la energía de corte a la de formación de un intersticial. El orden de magnitud



de estos parámetros en metales es de  $20\text{ eV}$  para la energía de desplazamiento,  $5.5\text{ eV}$  para la energía de enlace, y  $4\text{ eV}$  para la de corte<sup>269-271</sup>. Los valores que hemos escogido en nuestras simulaciones tienen su justificación en el hecho de que cuando se produce el bombardeo iónico cambian sustancialmente las condiciones de medida de estas magnitudes, especialmente cuando el dañado en el sólido empieza a ser importante. Valores más exactos de la energía de desplazamiento para Zr y Ni se encuentran en los trabajos de Gao et al.<sup>270</sup> y de Ackland et al.<sup>269</sup>, y se cifran en torno a  $40\text{ eV}$  para el Zr y  $30\text{ eV}$  para el Ni.

## 11.4. Nuevo Modelo de Simulación

En este apartado abordamos la tarea de crear un modelo de simulación que proporcione velocidades de mezclado próximas a valores experimentales. Los problemas encontrados en la descripción cuantitativa del mezclado atómico inducido por iones son en parte consecuencia del hecho conocido de que la BCA, en la que se basan los modelos analíticos y los métodos de simulación Monte Carlo (MC), no proporciona las secciones eficaces de recolocación con la necesaria exactitud, debido a que las propiedades estadísticas de las recolocaciones de baja energía no pueden ser apropiadamente descritas por la estadística de Poisson<sup>206,264</sup>. Por tanto, las predicciones de la BCA se alejan del comportamiento real del movimiento colisional para energías por debajo de  $100\text{ eV}$ <sup>178</sup> aproximadamente. En este rango de energías debe realizarse un ajuste de los parámetros del modelo para combinaciones ion-blanco específicas; sin embargo, las líneas maestras de tal procedimiento no están claras<sup>41</sup>. Además, una vez que el movimiento colisional ha cesado los efectos termodinámicos de mezclado por espigas térmicas inducen modificaciones en el rango de los átomos que se hallan en el seno de la cascada, modificaciones especialmente importantes en el caso de metales<sup>272</sup>.

Utilizar la BCA para describir el transporte atómico de partículas de baja energía influye en que los valores de mezclado de las simulaciones no sean coherentes con los valores experimentales. Este hecho fuerza a modificar semiempíricamente los modelos físicos de los códigos de computadora que tratan con partículas en el régimen de baja energía, puesto que estrictamente hablando en este caso se tendría que usar un modelo de interacción de muchos cuerpos.

A la hora de diseñar un modelo para el mezclado debemos tener en cuenta tres factores:

1º) Debe aplicarse en el régimen de baja energía, pues es en este régimen donde las hipótesis de la BCA dejan de ser válidas. Por tanto, las modificaciones de nuestro modelo se aplicarán únicamente a átomos poco energéticos cuya energía se halle por debajo de un valor de  $100 \text{ eV}^{178}$ .

2º) Debe tratar de mejorar el valor del rango medio de los átomos desplazados. En el caso de bombardeo de  $\text{Zr}(50\text{nm})/\text{Ni}$  algunos autores<sup>237</sup> estimaban como mejores valores del rango los mostrados en la Tabla 16. Para aproximar el rango medio de nuestras simulaciones a los valores señalados en dicha tabla, multiplicamos el recorrido entre colisiones de los átomos por un factor corrector. En el apartado 10.2.3, comprobamos como el rango medio en nuestras simulaciones era independiente del ion y de su energía. Así, el rango medio para Zr y Ni era aproximadamente de 6.9 y 4.2 Å, respectivamente, para las energías del blanco que hemos usado como referencia. En nuestro caso, supondremos que el rango medio característico de nuestro sistema será el de la especie que pasa en la dirección de bombardeo, por tanto, 7 Å.

3º) Debe poseer un carácter dinámico, esto es, debe tener en cuenta los posibles cambios en la energía depositada en la interfase con la dosis y su efecto en el recorrido de los átomos. Utilizaremos la energía depositada en lugar de la energía depositada en primarios, ya que, para obtener valores fiables de la segunda magnitud se necesita una estadística más elevada, estadística de la que no se dispone por motivos temporales cuando se realizan simulaciones en función de la dosis. Ahora bien, debemos tener presente que mientras la energía depositada en primarios depende sólo de la energía de desplazamiento con una dependencia muy suave, la energía depositada sí que depende de todas las energías características del blanco. Analizada la dependencia del rango medio de los átomos desplazados (Tabla 16) frente a la energía depositada en la interfase a dosis nula (Tabla 13), llegamos al siguiente ajuste polinómico:

$$[127] \quad R_d [\text{Å}] = 11.72 + 0.102 F_D - 1.38 \cdot 10^{-4} F_D^2 \quad , \quad F_D \text{ en } \text{eVÅ}^{-1}$$

Del valor del coeficiente del término de segundo grado se concluye que la dependencia es casi lineal.

La forma de operar del modelo desarrollado es la siguiente: Después de un número suficiente de historias para calcular las secciones eficaces, y antes de resolver la ecuación de balance, calculamos la energía depositada en la interfase, obtenemos  $R_d$  por la fórmula [127] y lo dividimos por el rango característico de nuestro sistema, 7 Å, para obtener un factor corrector. Este factor se utilizará en la siguiente iteración para calcular las nuevas secciones eficaces corrigiendo el recorrido entre colisiones de los átomos poco energéticos, es decir, multiplicando el recorrido libre de los átomos de energías menores que 100 eV por este factor.

En lo que resta de capítulo analizaremos los procesos de mezclado variando las energías del blanco y/o el modelo de simulación. Para una mayor claridad en la exposición de resultados daremos distintos nombres a las diferentes simulaciones que hemos realizado, y que se resumen en la Tabla 18. La simulación realizada con el modelo TOPSTUI original con las energías del blanco de referencia  $E_d=10$  eV y  $E_c=3$  eV será el “caso A”. La simulación que utiliza el modelo que hemos diseñado con el factor de corrección del recorrido libre y las mismas energías del blanco constituirá el “caso B”. La simulación con el modelo TOPSTUI original, pero con las energías del blanco menores  $E_d=3$  eV y  $E_c=1$  eV lo llamaremos “caso C”. La simulación con el modelo del factor de corrección del recorrido libre junto con las energías  $E_d=3$  eV y  $E_c=1$  eV será el “caso D”. Por último, la simulación en la que variamos el parámetro de impacto de los átomos poco energéticos multiplicándolo por un factor de 3, y que introducimos en el apartado 11.2., junto con las energías de referencia del sólido lo llamaremos “caso E”.

Nombre	Caso A	Caso B	Caso C	Caso D	Caso E
Simulación	Original $E_d=10, E_c=3$	$\lambda = \lambda \times \text{factor}$ $E_d=10, E_c=3$	Original $E_d=3, E_c=1$	$\lambda = \lambda \times \text{factor}$ $E_d=3, E_c=1$	$p = p \times 3$ $E_d=10, E_c=3$

Tabla 18. Nombre asignado a las diferentes simulaciones discutidas en este capítulo. Los valores de las energías aparecen en eV.

Dado que podemos estimar el promedio de la energía depositada en la interfase  $\langle F_D \rangle$  a lo largo de la dosis, se puede obtener a partir de este valor el factor corrector medio aplicado en cada simulación. Los resultados se muestran en la Tabla 19 para el sistema Zr(50nm)/Ni con las energías  $E_d=10$  eV y  $E_c=3$  eV (caso A), y para el mismo sistema con energías  $E_d=3$  eV y  $E_c=1$  eV (caso C). La característica fundamental que se observa es que el factor aumenta con la energía depositada en la interfase, y por tanto, con la masa del ion, dependiendo su valor ligeramente de las energías características del blanco.

En la Tabla 20, aparecen los valores de la velocidad de mezclado que se obtienen utilizando este nuevo modelo en el sistema Zr(50nm)/Ni con las energías de referencia (caso B) para bombardeo con distintos iones. De los valores de esta tabla se concluye que, esta modificación del modelo original TOPSTUI produce un aumento del mezclado atómico relativo al modelo original que oscila aproximadamente entre 2.3 para el Ne y 2.6 para el Xe. Sin embargo, estos valores todavía se hallan lejos de los experimentales cuando la energía depositada en la interfase aumenta. En la Tabla 20 se muestran también los resultados que se obtienen de la velocidad de mezclado cuando se disminuyen las energías características del blanco (caso C). El aumento en el mezclado oscila en este caso entre 2.3 para el Ne y

1.9 para el Xe. La similitud entre los valores de simulación para el Ne y el Ar y los resultados experimentales nos permite concluir que estas energías modelan mucho mejor el comportamiento del blanco en condiciones de bombardeo. Sin embargo, tampoco esta simulación nos permite ajustar el mezclado para elevadas energías depositadas en la interfase, lo cual nos hace pensar en combinar la disminución de energías del sólido con el nuevo modelo. Los resultados aparecen también en la Tabla 20 (caso D). Lo más relevante ahora es el mejor ajuste respecto a valores experimentales que se tiene para el Kr y el Xe; sin embargo, para bajas energías depositadas en la interfase, el mezclado obtenido es sensiblemente mayor al experimental.

Ion y Energía	$\langle F_D \rangle [eV\text{\AA}^{-1}]$ (Caso A)	Factor (Caso A)	$\langle F_D \rangle [eV\text{\AA}^{-1}]$ (Caso C)	Factor (Caso C)
Ne 90 keV	12.83	1.85	9.53	1.81
Ar 160 keV	28.21	2.06	17.54	1.92
Kr 250 keV	62.06	2.50	37.68	2.19
Xe 450 keV	82.81	2.74	53.44	2.40

Tabla 19. Factores promedio de corrección de recorrido entre colisiones para el sistema de Zr(50nm)/Ni con energías del sólido de referencia ( $E_d=10$  eV,  $E_c=3$  eV) y con energías menores ( $E_d=3$  eV,  $E_c=1$  eV).

	Caso A	Caso B	Caso C	Caso D	Experimental
Ne 90 keV	858	1992	1993	3222	1700
Ar 160 keV	2265	5359	4635	7680	4700
Kr 250 keV	5745	14830	11868	21648	20800
Xe 450 keV	8090	21040	15454	33734	38500

Tabla 20. Velocidad de mezclado en  $\text{\AA}^4$  para los distintos casos discutidos en el capítulo en el bombardeo de Zr(50nm)/Ni con distintos iones.

En la Fig. 50 hemos representado gráficamente los valores de la velocidad de mezclado que aparecen en la Tabla 20. La principal conclusión que se extrae de estos resultados es la dificultad de encontrar un acuerdo, para todo el rango de energías depositadas en la interfase, entre los resultados de

los modelos de simulación y los hallados experimentalmente. El porqué de esta discrepancia puede deberse a que las energías escogidas para modelar el comportamiento del sólido no sean acertadas y, por tanto, no lo sean el número de átomos puestos en movimiento y su rango medio; o a que no hayamos modificado apropiadamente el rango medio con el nuevo modelo diseñado. También merece la pena destacar el hecho de que para grandes energías depositadas en la interfase (Xe 450 keV), la predicción de todos los modelos se hace inferior al valor experimental apuntando hacia la existencia de fenómenos altamente no lineales.

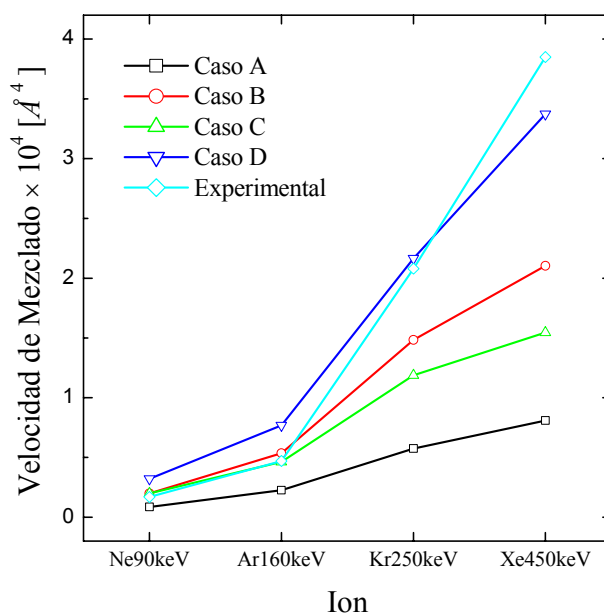


Fig. 50. Velocidad de mezclado para los diferentes casos simulados en el bombardeo de Zr(50nm)/Ni con diferentes iones. También se muestran los valores experimentales.

## 11.5. Procesos Atómicos en la Interfase

Para entender los procesos de mezclado en una interfase es necesaria una comprensión a escala microscópica de los procesos atómicos que tienen lugar en ella. Concretamente, nos referimos, por un lado, a conocer el número de átomos que atraviesan la interfase, y por otro, a saber cuál ha sido su recorrido<sup>193,194,205</sup>. Nos interesará analizar la dependencia del mezclado con el flujo colisional. Discutiremos la forma de las secciones eficaces de recolocación. Calcularemos los rangos medios de átomos recolocados. Y, por último, nos adentraremos en la relación del mezclado con ambos factores: rango medio y número de átomos desplazados en la interfase.

Generalmente, las diferencias entre los modelos físicos de los códigos de computadora surgen de los intentos de los autores de mejorar la exactitud de la BCA en la descripción del movimiento atómico de baja energía en sólidos. Sin embargo, los resultados de estos modelos de simulación demuestran que las discrepancias en el mezclado atómico no surgen sólo del hecho de que los modelos BCA no describan cuantitativamente de forma correcta el rango medio de los átomos en movimiento, sino también de que no es correcto el número de átomos recolocados, debido a la dificultad de estimar parámetros como la energía de desplazamiento de un sólido o la energía de corte. Digamos también que en el marco de los modelos físicos de los códigos de computadora actuales, el número de átomos recolocados de diferentes especies no es tan insensible<sup>202</sup> a los parámetros del modelo como en el caso de las aproximaciones analíticas<sup>258</sup>.

### 11.5.1. Flujo Colisional a través de la Interfase

En la Fig. 51 representamos el flujo colisional en función de la dosis en el bombardeo de Zr(50nm)/Ni con Kr a 250 keV para los diferentes casos discutidos en este capítulo.

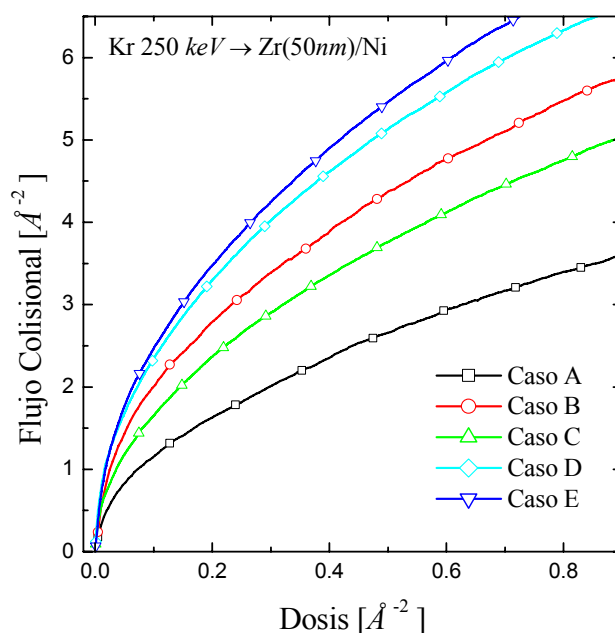


Fig. 51. Flujo colisional para los diferentes casos simulados en el bombardeo de Kr a 250 keV sobre Zr(50nm)/Ni.

A la vista de la figura se comprueba como el orden de magnitud de las curvas del flujo colisional se halla en relación directa con el valor de la velocidad de mezclado. Así, mayor mezclado

(25286  $\text{\AA}^4$ ) le corresponde a la simulación en la que se multiplicó el parámetro de impacto de los átomos poco energéticos por 3 (caso E); menor mezclado (22117  $\text{\AA}^4$ ) tiene el sistema en el que se modificó el recorrido entre colisiones por un factor a la vez que se disminuyeron las energías características del blanco (caso D); después de éste (14830  $\text{\AA}^4$ ) se encuentra la simulación en la que se modificó el recorrido entre colisiones por un factor (caso B); luego se halla (13043  $\text{\AA}^4$ ) el sistema con energías características del blanco menores (caso C); y el menor mezclado (5745  $\text{\AA}^4$ ) le corresponde al modelo TOPSTUI original con energías del sólido de referencia (caso A). La misma tendencia se refleja en las curvas que representan los átomos de Zr que pasan en sentido directo, y en las que representan el paso de átomos de Ni en sentido inverso, aunque como concluimos en el capítulo anterior el mezclado se halla determinado por el efecto conjunto de ambos sucesos. La relación entre la energía que deposita el ion en primarios en la interfase y la velocidad de mezclado es difícil de discernir en los cinco casos simulados, dada la escasa diferencia que existe entre los valores de dicha energía y la incertidumbre estadística asociada a su cálculo.

### 11.5.2. Secciones Eficaces de Recolocación

La contribución del mezclado de primarios al mezclado colisional es la mitad que el mezclado de cascada, ya que, el valor de las secciones eficaces de retroimplantación es la mitad que el de las secciones eficaces de mezclado isótropo<sup>55,58,207</sup>. En la Fig. 52 aparecen las secciones eficaces de mezclado isótropo del Zr para los diferentes casos analizados en este capítulo, en la región en la que el Zr es mayoritario ( $x=37.25nm$ ), para bombardeo de Zr(50nm)/Ni con Kr a 250 keV a dosis nula. Para poder cuantificar las características más relevantes de las curvas anteriores realizamos su ajuste a una función gaussiana (ecuación [120]). Así en la Tabla 21 indicamos cuál es el ancho de la gaussiana  $\omega$  y el alto  $A$ , a la vez que indicamos el valor de la velocidad de mezclado para los diferentes casos simulados.

Del análisis de la Tabla 21 se concluye que el aumento en la velocidad de mezclado puede ir asociado al cambio de dos factores: bien al aumento de la anchura de la sección eficaz de recolocación, es decir, al aumento del recorrido de los átomos, como ocurre en los códigos en los que se altera el parámetro de impacto (caso E) y el recorrido entre colisiones (caso B); o bien al aumento de su altura, es decir, al aumento del número de átomos desplazados, como ocurre en el caso de la simulación en la que se disminuyen las energías características del sólido (caso C). En esta simulación el ancho de la gaussiana es ligeramente menor que en el modelo TOPSTUI original con energías de referencia (caso A) y, por tanto, el recorrido en promedio de los átomos se mantiene. La razón es que al disminuir la energía de corte, los átomos recorren más distancia, y al bajar la energía de desplazamiento se ponen en

movimiento más átomos de pequeña energía que recorren muy poca distancia. Al hacer el promedio resulta que el recorrido medio se mantiene prácticamente en el mismo valor que tenía en la simulación del caso A. Finalmente, el aumento de la anchura de la gaussiana y de su altura conduce a un aumento de la velocidad de mezclado como ocurre en la simulación en la que se modifica el recorrido entre colisiones y las energías del sólido (caso D). Otro resultado relacionado con la tabla anterior se refiere al número de intersticiales tanto de Zr como de Ni que encontramos a dosis cero a ambos lados de la interfase. Analizadas dichas curvas, vemos que estas se ordenan en función de la altura  $A$  de la gaussiana.

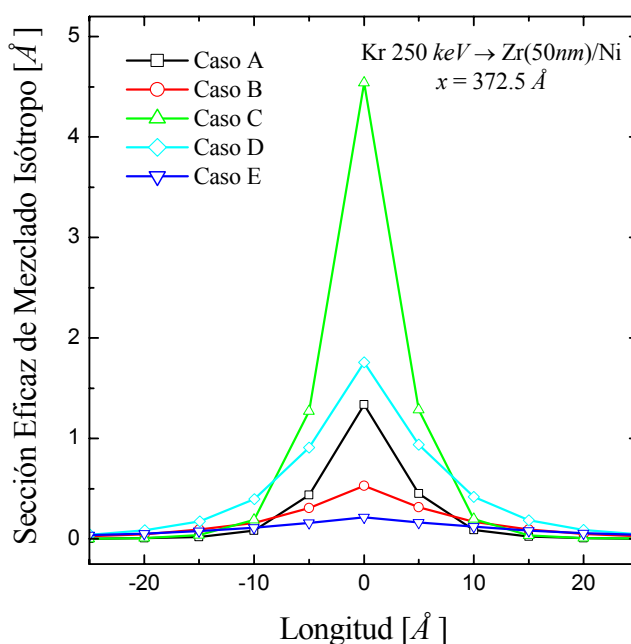


Fig. 52. Secciones eficaces de mezclado isótopo para el Zr a una profundidad  $x=37.25 \text{ nm}$  para los diferentes casos simulados en el bombardeo de Zr(50nm)/Ni con Kr a 250 keV.

	Caso A	Caso B	Caso C	Caso D	Caso E
$\omega [\text{\AA}]$	6.80	13.80	6.29	10.87	24.18
$A$	11.33	7.89	35.69	21.73	5.36
$d\sigma^2/d\phi [\text{\AA}^4]$	5745	14830	13043	22117	25286

Tabla 21. Parámetros de ajuste a una curva gaussiana de las secciones eficaces de mezclado isótopo del Zr para los distintos casos en el bombardeo de Zr(50nm)/Ni con Kr a 250 keV.



### 11.5.3. Rango Medio y Átomos Desplazados

El análisis de los procesos de mezclado en una interfase no sería completo sino tratásemos de relacionar la velocidad de mezclado en las simulaciones realizadas con los dos parámetros fundamentales que a nivel microscópico determinan el mezclado: el rango medio y el número de átomos desplazados.

El rango medio depende indudablemente de las energías características del sólido. En nuestro caso, consideraremos el recorrido medio como una buena aproximación del rango<sup>144</sup>. Así, comprobamos como el rango medio del Zr pasa de 6.9 Å a 8.6 Å, cuando la energía de corte pasa de 3 eV a 1 eV (manteniendo  $E_d=10$  eV); y como pasa de 8.6 Å a 5.4 Å, cuando la energía de desplazamiento pasa de 10 eV a 3 eV (manteniendo  $E_c=1$  eV). En definitiva, el rango medio aumenta al disminuir la energía de corte y, por tanto, al permitir que los átomos recorran distancias mayores antes de dejarlos recolocados; y disminuye al disminuir la energía de desplazamiento, esto es, cuando aumenta el número de átomos puestos en movimiento de baja energía y que, por tanto, recorren muy poca distancia. En la Tabla 22 mostramos como varía el rango medio de átomos de Zr y de Ni en un bombardeo con Kr a 250 keV en los distintos casos que estamos discutiendo.

		Caso A	Caso B	Caso C	Caso D	Caso E
Rangos [Å]	Zr	6.9	17.7	5.4	13.5	30.9
	Ni	4.2	11.0	3.6	8.9	16.3
Vacantes [Å <sup>-1</sup> ]	Zr	11.7	9.0	39.2	25.3	6.5
	Ni	24.3	16.1	69.6	37.2	11.4
$d\sigma^2/d\phi$ [Å <sup>4</sup> ]		5745	14830	13043	22117	25286

Tabla 22. Tabla de rangos medios, vacantes de Zr y Ni y velocidades de mezclado para los diferentes casos simulados aplicados al bombardeo con Kr a 250 keV de una bicapa Zr(50nm)/Ni.

Además de cuánto recorren los átomos, es interesante analizar cuántos átomos son los que se desplazan. Un mayor número de átomos recorriendo una misma distancia promedio significa tener un mayor mezclado. En la Tabla 22 mostramos el número de átomos desplazados (vacantes) en la zona de la

interfase por ion incidente a dosis nula. En dicha tabla también aparecen las velocidades de mezclado correspondientes a los diferentes casos simulados.

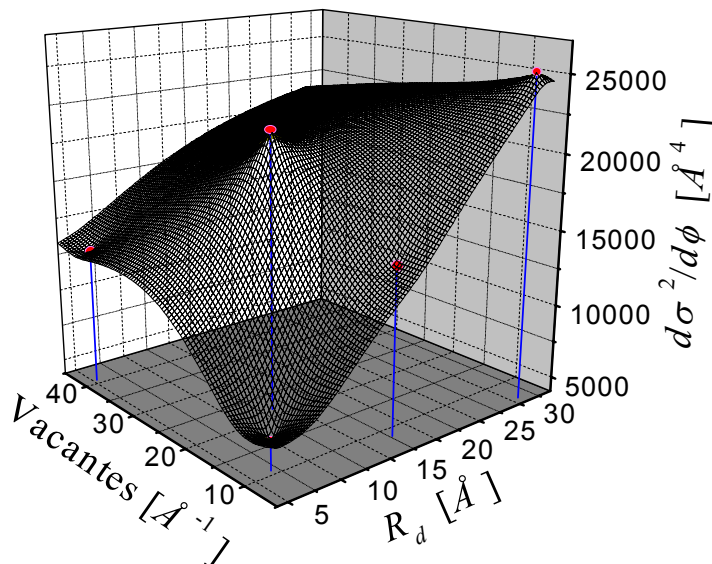


Fig. 53. Velocidad de mezclado en función del rango medio y del número de vacantes de Zr en la interfase para bombardeo de Zr(50nm)/Ni con Kr a 250 keV.

La velocidad de mezclado aumenta debido al aumento del rango medio, como ocurre en los códigos en los que se alteró el recorrido entre colisiones (caso B) o el parámetro de impacto (caso E); y aumenta cuando aumenta el número de átomos puestos en movimiento en la interfase, como ocurre en el caso de la simulación en la que se disminuyeron las energías características del sólido (caso C). El aumento a la vez, aunque más moderado, de ambos factores conduce a un aumento de la velocidad de mezclado, como ocurre en la simulación en la que se modificó el recorrido entre colisiones y las energías del sólido (caso D). De la Tabla 22 se concluye que el rango por sí mismo no puede explicar el valor de la velocidad de mezclado de estos modelos; es, por tanto, necesario tener en cuenta el número de átomos desplazados. Aunque si comparamos los valores del número de vacantes y del flujo colisional con los valores de la velocidad de mezclado resulta que, el flujo es una magnitud mucho mejor a la hora de predecir la magnitud del mezclado atómico. En la Fig. 53 representamos los valores de la velocidad de mezclado en función del rango y de las vacantes de Zr en una gráfica tridimensional. Como eje  $x$  tenemos el rango medio de los átomos de Zr, como eje  $y$  el número de átomos de esta misma especie desplazados en la interfase, y como eje  $z$  el valor de la velocidad de mezclado. En dicha curva se observa como existe una combinación de valores intermedios de rango medio y de vacantes que produce un valor alto de mezclado próximo al valor experimental. Procesos en los que sea excesivamente grande el número de vacantes, pero demasiado pequeño su rango medio, o en los que sea excesivamente grande el rango con un número pequeño de átomos desplazados, dan valores más pequeños de la velocidad de

mezclado. También es cierto que valores muy grandes del rango, aún con un número pequeño de vacantes, dan lugar a un valor alto de mezclado.

Atendiendo a este análisis el obtener por simulación valores experimentales de mezclado supone determinar el número correcto de átomos desplazados (y, por tanto, escoger apropiadamente las energías del blanco), y realizar la corrección oportuna en el recorrido entre colisiones de las partículas de baja energía en las cuales deja de ser buena la aproximación de colisión binaria para conseguir un rango medio de átomos desplazados físicamente correcto.

## 11.6. Posición de la Interfase

Un parámetro también relacionado con la velocidad de mezclado es la posición de la interfase, es decir, la profundidad del blanco donde se igualan las concentraciones de las especies que constituyen la bicapa. Es cierto que puede haber mezclado sin movimiento de la interfase. Así, por ejemplo, en la Fig. 45a existe mezclado, pero no desplazamiento de la interfase. Si bien, también es cierto que, si en la misma figura en lugar de pasar un átomo azul pasasen dos, la interfase se movería al relajar y el mezclado sería mayor. El fenómeno del bombardeo es una situación donde en general pasan diferente número de átomos en los dos sentidos y, por tanto, se puede medir el mezclado por la posición de la interfase. Otro problema es que si existe eyección, se pierde material en la superficie, y la posición de la interfase relativa a la superficie no es ya una medida tan buena del mezclado. En la Fig. 54 mostramos como evoluciona con la dosis la posición de la interfase relativa a la superficie para los diferentes casos analizados en el capítulo aplicados al bombardeo de  $Zr(50nm)/Ni$  con  $Kr$  a  $250\ keV$ .

Las curvas se aproximan bastante bien a rectas, sin embargo, su pendiente no se ordena con el valor de la velocidad de mezclado. Así, por ejemplo, la simulación de bajas energías del sólido (caso C) tiene menor mezclado que la simulación en la que se modifica el recorrido entre colisiones (caso B) y, sin embargo, en ella la interfase avanza más rápidamente hacia la superficie; y lo mismo ocurre con la simulación donde se alteran energías y recorrido entre colisiones (caso D) respecto a la simulación donde se cambia el parámetro de impacto (caso E). La explicación es que en el modelo de menores energías se tiene un mayor número de átomos en movimiento, y este hecho se traduce en un mayor número de átomos eyectados (mayor recesión superficial) y, por tanto, en que la velocidad de acercamiento de la interfase a la superficie es mayor.

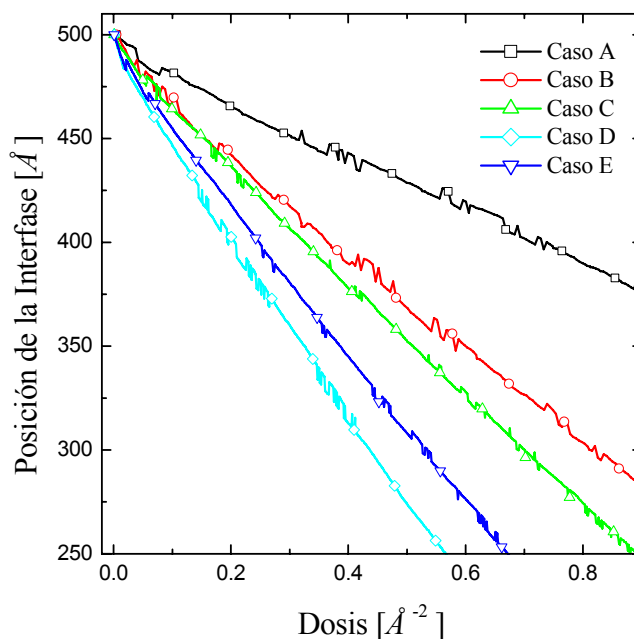


Fig. 54. Posición de la interfase relativa a la superficie en función de la dosis para bombardeo de Zr(50nm)/Ni con Kr a 250 keV para los diferentes casos simulados.

De la posición de la interfase se pueden extraer otra serie de consecuencias en función del sentido del bombardeo. En la parte superior de la Fig. 55a se representa la posición de la interfase en función de la dosis para el caso de bombardeo de dos sólidos, uno de Zr(50nm)/Ni y otro de Ni(50nm)/Zr, con Kr a 250 keV utilizando el modelo TOPSTUI original con las energías de referencia (caso A). En este caso, es notorio como la interfase avanza más rápidamente hacia la superficie en el caso del Zr(50nm)/Ni que en el caso del Ni(50nm)/Zr, de forma congruente con los valores de mezclado ( $5745 \text{ \AA}^4$  y  $3843 \text{ \AA}^4$ , respectivamente). En la parte inferior de la Fig. 55a también se muestra la recesión superficial relativa a la posición de la superficie del sólido antes del bombardeo. Para el sistema Zr(50nm)/Ni la eficiencia de “sputtering” es de 4.15 átomos/ion, y para el sistema Ni(50nm)/Zr su valor es de 5.36 átomos/ion, estando en consonancia dichos valores con el hecho de que el ion deposita más energía sobre el Ni que sobre el Zr. Sin embargo, la mayor recesión superficial encontrada en el Zr(50nm)/Ni se debe al mayor volumen de los átomos de Zr. Se extraen menos átomos de Zr, pero éstos ocupan más y, por tanto, la pérdida de volumen de material en la superficie es mayor.

En la Fig. 55b se muestra como evoluciona la posición de la interfase de los sistemas, Zr(50nm)/Ni y Ni(50nm)/Zr, respecto de la superficie antes del bombardeo (posición absoluta). De esta figura se concluye que la interfase se acerca a la superficie cuando se mezcla Zr(50nm)/Ni, y se aleja de la superficie cuando se mezcla Ni(50nm)/Zr. Este hecho se debe a que a pesar de que el Ni es el que pasa mayoritariamente al lado de la interfase donde es minoritario, tiene menos volumen, y pesa más el

tránsito de átomos de Zr, que es equivalente a llevar la interfase hacia la superficie en el Zr(50nm)/Ni y hacia dentro del material en el Ni(50nm)/Zr. Lo más llamativo de estas gráficas es que la interfase de Ni(50nm)/Zr se acerca a la superficie del sólido, y sin embargo, se aleja de la posición de la superficie antes del bombardeo. Este efecto se debe a que la recesión superficial por eyección avanza más deprisa que el alejamiento de la interfase respecto de la superficie inicial antes del bombardeo. El efecto neto es un acercamiento entre la superficie y la interfase.

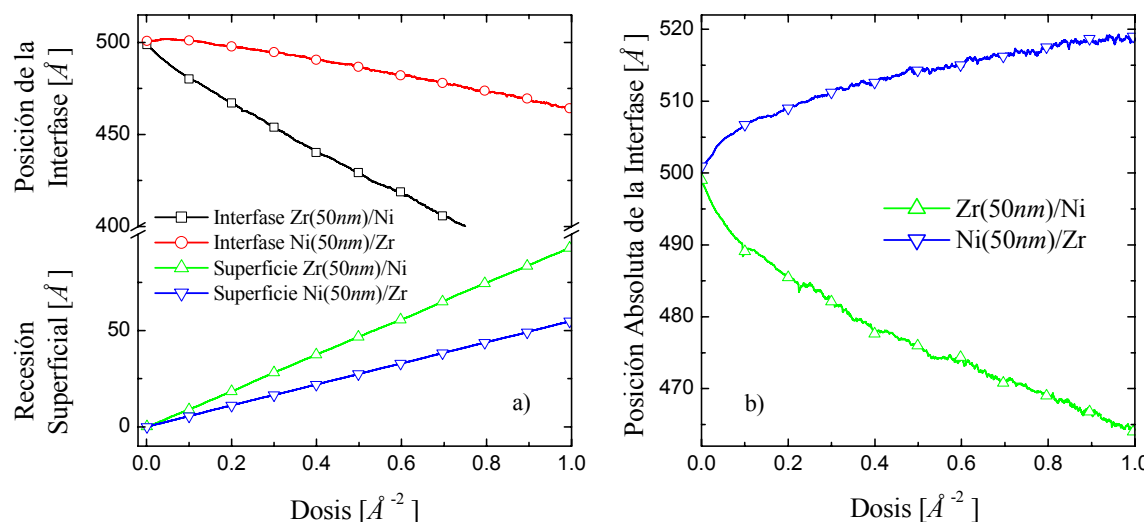


Fig. 55. Posición de la interfase en función de la dosis relativa a la superficie, y recesión superficial a), y posición de la interfase relativa a la superficie antes del bombardeo b) en dos blancos, uno de Zr(50nm)/Ni y otro de Ni(50nm)/Zr, bombardeados con Kr a 250 keV.

Por último, se podría extrapolar de aquí que un marcador<sup>273</sup> de Ni en el seno de un sólido de Zr evolucionaría de forma tal que, la interfase de la derecha de Ni/Zr avanzaría hacia el lado del Zr, y la de la izquierda de Zr/Ni también se movería hacia el lado del Zr, pero como el avance con la dosis de la de Zr/Ni es más rápido que el de la de Ni/Zr, tal y como ha quedado patente en la Fig. 55b, el efecto neto sería el movimiento del marcador hacia la superficie. El desplazamiento del pico de marcadores por bombardeo es, junto con su deformación, uno de los efectos que más estudios analíticos ha suscitado<sup>57,274</sup>.

## 11.7. Conclusiones

Diferentes autores usan en sus códigos de computadora distintos modelos Monte Carlo. Estas diferencias en los ingredientes del modelo físico, como regla general, afectan de forma poco significativa a las trayectorias de los iones incidentes y de los átomos recolocados de alta energía. No obstante, cuando se analizan procesos de mezclado con códigos BCA es cuando las recolocaciones de las partículas de baja energía pueden ser importantes. En este capítulo, hemos comprobado que el uso de diferentes modelos para el cálculo del recorrido entre colisiones y del parámetro máximo de impacto, y para la elección de la especie blanco en una colisión binaria, no da lugar a cambios significativos en los valores de la velocidad de mezclado que predicen en una interfase. Además de los tres componentes mencionados, el recorrido entre colisiones es el que determina en mayor medida el valor de dicha velocidad.

En un intento de subsanar las diferencias entre los valores de la velocidad de mezclado obtenidos por simulación y experimentalmente, hemos realizado una serie de modificaciones en el modelo Monte Carlo del código TOPSTUI que afectan sólo a los átomos que se mueven en el régimen de baja energía. Estas modificaciones consisten esencialmente en aumentar el recorrido entre colisiones de los átomos de manera proporcional a la energía depositada en la interfase. Este nuevo modelo diseñado predice mejores valores para la velocidad de mezclado en una interfase  $\text{Zr}(50\text{nm})/\text{Ni}$ . También hemos visto que la velocidad de mezclado depende de las energías características del blanco. Éstas influyen en el número de átomos puestos en movimiento y en su rango medio, que son dos magnitudes fundamentales en los procesos de recolocación. En nuestro caso hemos comprobado que el mezclado atómico en una interfase es más sensible a la energía de corte que a la de desplazamiento.

Para discutir los efectos balísticos en los procesos de mezclado hemos estudiado los resultados obtenidos en tres casos diferentes. En uno de ellos se aumentaba el recorrido entre colisiones, en otro se disminuían las energías características del blanco, y en un tercero se aunaban los dos efectos anteriores. De este análisis hemos concluido que los valores de la velocidad de mezclado se ordenan de la misma manera que los flujos colisionales que atraviesan la interfase. Las modificaciones que sufre la energía depositada por el ion en estos casos a dosis nula son muy pequeñas y, por tanto, su valor no permite concluir ningún resultado. Profundizando más en los procesos de mezclado, hemos ajustado las secciones eficaces de recolocación del Zr a una curva gaussiana, encontrando que se obtiene un mayor mezclado cuando se dan unos valores óptimos de la anchura y altura de la gaussiana, o como caso excepcional, cuando el ancho es excesivamente grande. La anchura de la gaussiana se haya estrechamente relacionada con el rango medio de los átomos recolocados, y la altura con el número de átomos desplazados.

Calculadas estas dos magnitudes sobre átomos de Ni y Zr para los diferentes modelos, concluimos que ambos factores son determinantes para obtener valores de la velocidad de mezclado cuantitativamente correctos.

El último aspecto tratado ha sido la posición de la interfase en función de la dosis relativa a la posición de la superficie antes del bombardeo. Esta posición resulta ser una medida de la velocidad de mezclado. En el bombardeo de  $\text{Zr}(50\text{nm})/\text{Ni}$  se observa un acercamiento de la interfase a la superficie inicial, y en el bombardeo de  $\text{Ni}(50\text{nm})/\text{Zr}$  un alejamiento, siendo el primer efecto más veloz con la dosis que el segundo. Este hecho podría extrapolarse al movimiento de marcadores, concluyendo que un marcador de Ni en el seno de una matriz de Zr se acercaría a la superficie, dado que, el movimiento de la interfase Zr/Ni hacia la superficie sería más rápido que el de la interfase Ni/Zr hacia dentro del material.

## 12. ESTRUCTURA DE INTERFASES METÁLICAS

Iniciamos aquí el estudio de interfases metálicas de tipo cristalino, es decir, con una estructura de red diferente de la estructura amorfa que hemos estado considerando en los procesos de mezclado tratados en capítulos anteriores. El conocimiento de las propiedades físicas de la unión de dos metales es fundamental desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas que de ella se derivan como, por ejemplo, la fabricación de contactos metálicos en circuitos integrados electrónicos y optoelectrónicos, y los dispositivos magnéticos contruidos a partir de estructuras multicapa. El desarrollo de potenciales para sólidos metálicos multicomponentes, como el potencial del átomo embebido<sup>112</sup> o el potencial de Ackland<sup>127</sup>, ha permitido abordar la simulación por dinámica molecular de dichos sistemas, y así obtener una gran cantidad de sus propiedades.

Cuando se estudia la epitaxia metal sobre metal es difícil separar la influencia de los procesos involucrados en la formación de la nueva fase sólida, de los procesos asociados a la cinética del crecimiento<sup>275</sup>. Nuestro análisis se centrará exclusivamente en los primeros. Para ello partiremos de una serie de estructuras cristalinas de diferente composición que se encuentran en una situación inicial cercana a la de un crecimiento epitaxial, y que tras evolucionar dinámicamente dan lugar a una interfase real. Por otra parte, la interfase que forma un sustrato y una lámina delgada crecida se encuentra generalmente tensionada debido al desacople de red. Un sutil balance entre la energía requerida para la



distorsión elástica de la capa crecida en su acoplamiento al sustrato, y la energía involucrada en la formación de una interfase no pseudoamorfa relajada controla la estructura de la lámina.

Abordar el estudio de procesos de mezclado en interfases cristalinas por métodos de dinámica molecular requiere el conocimiento previo de la estructura que adoptan estos sistemas tras un proceso de crecimiento, para poder así discutir las modificaciones que se producen en el bombardeo. Por este motivo, en este capítulo analizaremos los procesos de relajación que tienen lugar al enfrentar dos metales, cuantificando las distancias atómicas en la interfase en la configuración de mínima energía. Estudiaremos los campos de tensiones que aparecen, y su relación con los desplazamientos de los átomos próximos a la interfase, en concreto, con la deformación de la red. En el caso de encontrar acoplamiento estructural, veremos que éste sólo tiene lugar en las direcciones paralelas a la interfase (crecimiento pseudomórfico). Además, realizaremos un análisis energético de la interfase. Discutiremos la distribución de energía potencial si los cristales a ambos lados de la interfase conservan sus parámetros de red o si se han tensionado para adaptarse. Uno de los objetivos de este estudio es crear modelos que puedan utilizarse en las simulaciones de mezclado BCA, y que permitan describir más acertadamente el comportamiento de una interfase en lo relativo a los cambios que se producen en las energías características del sólido en esa región. Además recientemente se ha encontrado que la energía de la interfase juega un papel importante en la formación de fases durante el mezclado por haces de iones en sistemas multicapa<sup>212</sup>.

## 12.1. Aplicaciones Tecnológicas

La correcta caracterización de los fenómenos de interdifusión, y del acoplamiento estructural en la región cercana a una interfase sólido/sólido es un área de gran interés para la ciencia de materiales. En concreto, el crecimiento epitaxial de varias monocapas de un metal sobre otro muestra hoy en día un notable interés debido a sus numerosas aplicaciones.

Avances tecnológicos recientes han permitido estudiar experimentalmente, por medio de difracción de electrones de alta energía por reflexión (“reflection high-energy electron diffraction” RHEED), difracción de electrones de baja energía (“low-energy electron diffraction” LEED), espectroscopía de electrones Auger (“Auger electron spectroscopy” AES), o por microscopía de transmisión de electrones (“transmission electron microscopy” TEM), la deformación estructural

cuantitativa y la formación de defectos cerca de la interfase<sup>72-74,276,277</sup>. El objetivo de estos estudios es relacionar el espesor de la capa crecida con la formación de defectos. Este conocimiento nos llevará a producir sistemas más complejos con las características deseadas.

Las propiedades de conducción de los metales se utilizan en la fabricación de contactos óhmicos, interconexiones y barreras “Schottky” en circuitos integrados digitales, de microondas y optoelectrónicos (células solares, láseres de doble heterounión, etc.). El uso de capas superpuestas de distintos metales se halla motivado por las distintas propiedades que exhiben éstos, así unos se caracterizan por su buena adherencia al Si y al GaAs y su baja resistividad, como son el Ti o el Cr; otros por servir de barrera de difusión, como el Pt, Pd o el W; otros por su buena disipación del calor, como el Cu o el Al; y otros por su buena adherencia a otras metalizaciones y baja resistividad, como el Au o la Ag; e incluso algún metal puede llegar a servir de “pegamento” para otros como el In.

Por otro lado, se encuentran también las propiedades magnéticas. Así la calidad de la interfase es de fundamental importancia para modificar las propiedades específicas de las multicapas magnéticas y, en concreto, las relacionadas con dos efectos: el acoplamiento de intercambio oscilatorio entre capas magnéticas<sup>278,279</sup> (“oscillatory magnetic interlayer exchange coupling”), y la magnetorresistencia gigante<sup>280</sup> (“giant magneto resistance” GMR), fenómeno utilizado tecnológicamente en dispositivos de almacenamiento magnético<sup>281</sup>. Estos efectos tienen lugar en sistemas multicapas Fe/X (X=elemento 3d como el Cr o el Mn). Recientemente se ha demostrado que la estructura de superficies e interfases juega un papel importante en la formación de estados magnéticos<sup>282</sup>, así interfases de composición gradual influyen fuertemente el acoplamiento magnético entre capas<sup>283,284</sup>. Incluso se puede afirmar que una de las líneas de progreso en nuevos sistemas magnéticos se halla conectado a la posibilidad de crear estos sistemas a modo de agregados (“clusters”) sobre superficies metálicas<sup>285</sup>.

También es interesante entender las propiedades físicas que determinan la estabilidad de las interfases metálicas. En este sentido se halla el trabajo de Niklasson et al.<sup>286</sup> sobre las interfases Ag/Cu y Ni/Cu. En este último sistema, al que se halla dedicada gran parte de esta tesis, se llega a la conclusión de que a  $T=0\text{ K}$  sólo la interfase (011) permite que ambos componentes se mezclen formando una aleación estable, mientras que las interfases (001) y (111) exhiben una gran tendencia a la segregación, es decir, una gran tendencia a formar interfases abruptas. Estos hechos se pueden observar también experimentalmente, así existen metales como el Mn sobre Ag<sup>287</sup> o sobre Cu<sup>288</sup> que tienden a formar aleaciones pseudoamorfos.

## 12.2. Análisis de Distancias en una Interfase

Dado que todos nuestros cálculos se han centrado en interfases formadas por superficies de cristales (001), la mayor parte de los desarrollos que exponamos se hallarán aplicados a este tipo de estructuras; no obstante, la generalización a otro tipo de superficies es en la mayoría de los casos inmediata.

Criterio de localización de vecinos: Para analizar distancias atómicas empezamos por obtener la probabilidad por unidad de longitud de encontrar a un vecino a una distancia  $r$  comprendida en un determinado intervalo de anchura  $\Delta r = 0.001 \text{ \AA}$ . Una interfase induce cambios en las posiciones atómicas que son diferentes si se trata de una dirección paralela o una dirección perpendicular a la misma. Por este motivo, hablaremos de vecinos en una misma *capa* (*plano* (002) o paralelo a la interfase) y vecinos en capas contiguas (véase Fig. 56). Por tanto, dado un átomo en una capa obtendremos la probabilidad de encontrar vecinos de este átomo a unas determinadas distancias estando estos vecinos en la misma capa, o bien estando estos vecinos en capas adyacentes.

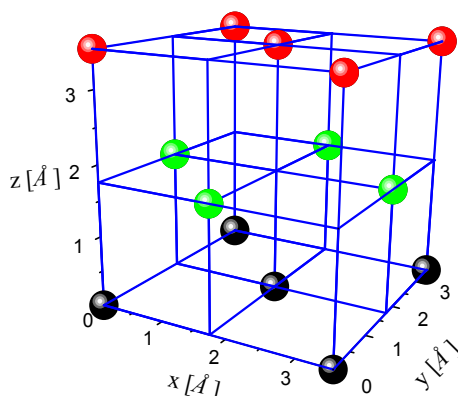


Fig. 56. Celda unitaria de una red fcc de Ni. En diferentes colores aparecen representados los átomos de los planos (002), esto es, de las tres “capas” representadas.

Distribuciones de densidad de vecinos: Definimos a continuación las funciones densidad de vecinos en la capa,  $g_l(r)$ , y en capas contiguas,  $g_m(r)$ . La primera función nos da, para un átomo genérico perteneciente a una capa, el número de vecinos en promedio encontrados en esa misma capa en un intervalo de distancias al átomo  $[r, r+\Delta r)$ , dividido este valor por la anchura del intervalo  $\Delta r$ . La segunda función nos da el número de vecinos en promedio encontrados a una distancia  $[r, r+\Delta r)$  en las capas anterior y posterior a la capa del átomo genérico, dividido también por la anchura del intervalo  $\Delta r$ . Para elaborar el promedio calculamos para todos los átomos de una capa (siempre deben hallarse lejos del

contorno para evitar efectos de borde) cuantos vecinos tienen en el intervalo  $[r, r+\Delta r)$ , y dividimos este valor por el número total de átomos de la capa para los que hemos realizado el cálculo. De esta manera obtenemos una magnitud promedio para un átomo de la capa. De una forma análoga calculamos las funciones densidad de vecinos proyectadas en la capa  $g_{pl}(r)$ , y proyectadas en la dirección perpendicular a la capa  $g_{pn}(r)$ . La primera es el número de átomos promedio situados en la misma capa cuya proyección en el plano  $xy$  (plano (002)) se halla comprendida entre  $[r, r+\Delta r)$  dividido por el  $\Delta r$ . La segunda es el número de átomos promedio situados en la capa adyacente (de coordenada  $z$  mayor que la capa del átomo de referencia) cuya proyección en la dirección  $z$  (dirección [001]) se halla comprendida entre  $[r, r+\Delta r)$  dividido por el  $\Delta r$ .

En definitiva, las funciones  $g(r)$  representan el número de vecinos por unidad de longitud a una determinada distancia pudiendo ser esta distancia real, proyectada en el plano (002), o proyectada en la dirección [001]. Una función  $g(r)$  más puntiaguda en su dependencia con  $r$  indicaría un mayor grado de ordenamiento cristalino de la estructura.

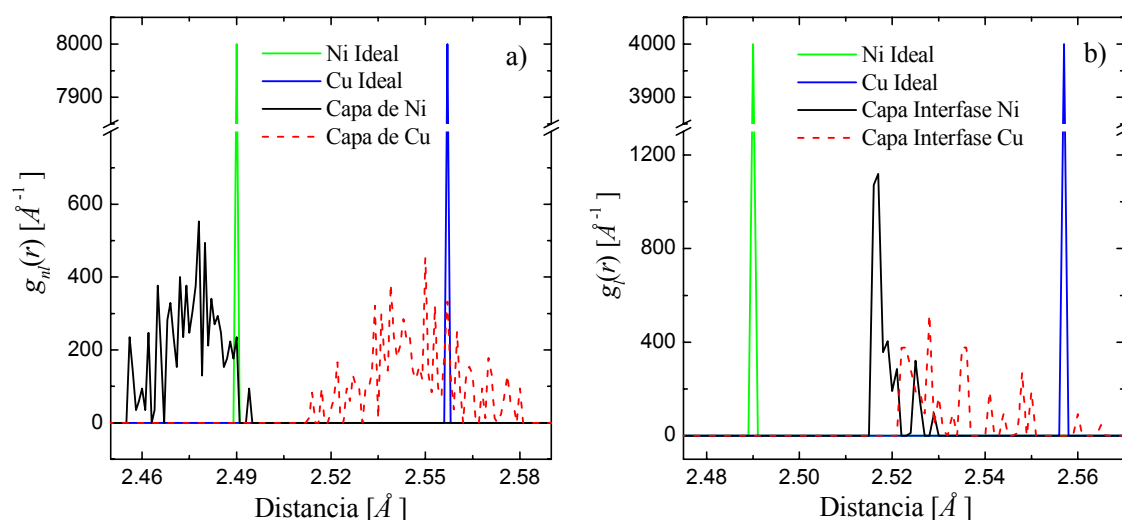


Fig. 57. Funciones densidad de probabilidad de encontrar a un átomo vecino en la misma capa  $g_l$  b) y en capas adyacentes  $g_{nl}$  a) en función de la distancia, para un sistema Ni(10×10×2)/Cu(23×23×12). La función  $g_l$  se ha representado para las capas de Ni y de Cu contiguas a la interfase en un sistema de 2 cristales ideales y en un sistema relajado; y la función  $g_{nl}$  se ha representado para la segunda capa más cercana a la interfase de Ni y de Cu en un sistema de 2 cristales ideales y en un sistema relajado.

En la Fig. 57 hemos representado las funciones  $g_{nl}(r)$  a) y  $g_l(r)$  b) para dos capas de un sólido Ni(10×10×2)/Cu(23×23×12). Las funciones se muestran para dos situaciones del sólido diferentes. Una es la situación inicial en la que cada cristal se generó con su propio parámetro de red estable, y otra corresponde a un sólido que se ha relajado por MD durante 15.6 ps, y enfriado a una temperatura de 0 K aplicando un baño térmico al contorno de Cu. El Ni tenía todas las paredes libres, y el Cu todas fijas,

excepto la superficie de la interfase. En dos redes ideales fcc, como las iniciales, encontramos 4 primeros vecinos en el plano a una distancia de  $2.489 \text{ \AA}$  en Ni y  $2.556 \text{ \AA}$  en Cu. Además, existen 8 primeros vecinos en planos contiguos (4 en el anterior y 4 en el posterior) a la misma distancia. La función  $g(r)$  de la figura es la correspondiente a las capas de Ni y de Cu de la interfase. En los cristales ideales debe tener una forma muy parecida a una delta de Dirac de altura  $4/0.001=4000 \text{ \AA}^{-1}$  en las distancias  $2.489 \text{ \AA}$ , para la capa de Ni, y  $2.556 \text{ \AA}$ , para la capa de Cu. Debido a la relajación y al enfriamiento, y como consecuencia de la adaptación que tiene que producirse entre las dos estructuras cristalinas, las curvas anteriores se suavizan, y su promedio se desplaza a un punto intermedio de las dos deltas iniciales. La función  $g_{nl}(r)$  de la figura corresponde, por un lado, a la capa de Ni contigua a la capa de Ni de la interfase, y por otra, a la capa de Cu contigua a la capa de Cu de la interfase. En este caso se observa como las deltas iniciales de altura  $8/0.001\text{\AA}=8000 \text{ \AA}^{-1}$  en las distancias  $2.489 \text{ \AA}$ , para la capa de Ni, y  $2.556 \text{ \AA}$ , para la de Cu, se suavizan. Sin embargo, el promedio de las nuevas distribuciones no se desplaza apreciablemente respecto de la situación de la delta inicial, a diferencia de lo que ocurría en el caso anterior. La interfase no impone un acoplamiento de las distancias perpendiculares a la interfase.

El sistema se llevó a una temperatura próxima a  $0 \text{ K}$  para que las distribuciones anteriores se concentrasen en torno a unos determinados valores, ya que, las vibraciones de los átomos (fonones) producen dispersiones en las distancias atómicas. En resumen, en la figura anterior se observa como la interfase se caracteriza por tener, en planos paralelos, un parámetro de red intermedio menor que el ideal del Cu y mayor que el ideal del Ni; y en planos perpendiculares, un desacoplo de parámetros, el Cu preserva su parámetro de red y el Ni evoluciona hacia un parámetro de red menor.

Conocidas estas funciones de distribución procedemos a obtener los valores promedio. Para cada función  $g(r)$  obtenemos una distancia  $d$  promedio dada por la expresión:

$$[128] \quad d = \frac{\int_0^{r_{sup}} g(r) r dr}{\int_0^{r_{sup}} g(r) dr}$$

En el caso de  $g_l$ ,  $g_{nl}$  y  $g_{pl}$ ,  $r_{sup}$  es la distancia media entre los primeros y segundos vecinos:  $(\sqrt{2}/2 a_0 + a_0)/2$ ; en el caso de  $g_{pnl}$ , es el promedio de la distancia entre un plano (002) y el siguiente plano (002):  $(a_0/2 + a_0)/2$ , siendo  $a_0$  el parámetro de red estable del cristal. Por ejemplo, para las funciones  $g_l$ ,  $g_{nl}$  y  $g_{pl}$ ,  $r_{sup}$  valdría  $3.0045 \text{ \AA}$  en Ni,  $3.085 \text{ \AA}$  en Cu, y  $3.481 \text{ \AA}$  en Au; para la función  $g_{pnl}$ ,  $r_{sup}$  valdría  $2.64 \text{ \AA}$  en Ni,  $2.711 \text{ \AA}$  en Cu, y  $3.058 \text{ \AA}$  en Au.

Para una capa, el valor de  $d$  correspondiente a  $g_l(r)$  nos daría la distancia promedio a primeros vecinos en la capa, valor al que llamaremos  $d_{xy}$ . El valor de  $d$  correspondiente a  $g_n(r)$  nos proporcionaría la distancia promedio a primeros vecinos en planos contiguos, valor al que llamaremos  $d_z$ . El valor  $(\sqrt{2}/2)d$  que se obtiene con  $g_{pl}(r)$  nos daría la distancia promedio entre los planos (200) (o si se prefiere (020), ya que, su comportamiento en todos nuestros sistemas será análogo por simetría); a este valor lo llamaremos  $s_{xy}$ . Por último, el valor de  $d$  obtenido a partir de  $g_{pnl}(r)$  sería la distancia promedio de un plano (002) al plano contiguo (002) de coordenada  $z$  mayor; a este valor lo llamaremos  $s_z$ . Dado que trabajaremos sobre cristales depositados sobre sustratos (001), nos interesarán principalmente las separaciones entre planos paralelos y perpendiculares a la interfase, más que las distancias entre vecinos, por ello, de ahora en adelante, sólo utilizaremos para nuestro análisis los valores de  $s_{xy}$  y  $s_z$ .

### 12.3. Potenciales para la Descripción de Interfases

Durante las tres últimas décadas, las simulaciones de computadora han permitido mejorar el conocimiento de las propiedades físicas de metales y aleaciones. En particular, gracias al desarrollo de potenciales de muchos cuerpos semiempíricos<sup>86,87,94,117,118,212,271</sup>, y usando técnicas de dinámica molecular<sup>22</sup>, se ha podido describir un gran número de propiedades, tales como las energías de cohesión, compresibilidad, recristalización, relajación estructural y barreras energéticas<sup>163,289</sup>. Todos estos procesos son bastante difíciles de estudiar por métodos analíticos debido al enorme número de partículas involucradas. Con la técnica de MD, además, se pueden calcular directamente las contribuciones de los procesos colisionales, químicos y térmicos inducidos por bombardeo en las recolocaciones atómicas. El problema de tener en cuenta el acoplamiento electrón-fonón en las simulaciones de MD todavía permanece abierto, especialmente en aleaciones<sup>290</sup>. En nuestro caso, hemos utilizado la dinámica molecular para explicar la adaptación estructural en una interfase metal/metal.

Uno de los potenciales interatómicos que hemos usado es el del método del átomo embebido, EAM, desarrollado por Foiles, Daw y Baskes<sup>112</sup> para sólidos compuestos de diferentes especies metálicas como Ni, Cu ó Pd. El método del átomo embebido se ha usado satisfactoriamente en el estudio de propiedades de metales y aleaciones, y también ha tenido éxito al describir algunas relajaciones superficiales y características de reconstrucción<sup>109,112,291,292</sup>. En nuestro caso lo hemos aplicado al estudio de las interfases Ni/Pd(001) y Ni/Cu(001). Otro de los potenciales utilizados en esta tesis es el desarrollado por Ackland y Vitek<sup>127</sup> para metales nobles (Au, Ag y Cu) y sus aleaciones. Las aleaciones

formadas por estos metales tienen diferentes características: la plata y el oro forman una aleación fcc desordenada en todo su rango de concentración; el cobre y la plata muestran sólo una solubilidad limitada gobernada por el efecto de la entropía; y el cobre y el oro forman una variedad de aleación ordenada. Este potencial se ha utilizado con éxito en el estudio de la estructura y diagrama de fase de estas aleaciones<sup>127,293,294</sup>. También ha servido para estudiar el depósito de “clusters” de Cu sobre un sustrato de Au(111)<sup>295,296</sup>, y el depósito de “clusters” de Cu y Au sobre un sustrato de Cu(001)<sup>297</sup>. En nuestro caso lo hemos empleado en el estudio estructural de la interfase Au/Cu(001). Ambos potenciales no son realmente exactos para una superficie o una interfase, ya que, se obtienen ajustando sus parámetros a propiedades de bloque empíricas. Sin embargo, nuestros cálculos, aunque sólo semicuantitativamente, serán significativamente importantes puesto que en la literatura hay pocos resultados relacionados con propiedades de interfases, y en especial, con su energía.

## 12.4. Energía Potencial en una Interfase Ni/Pd(001)

En primer lugar analizamos la distribución de energía potencial de los átomos en una interfase. Nos centramos en dos redes ideales, una de Ni y otra de Pd, ambas fcc (001), formando una interfase desacoplada estructuralmente. Las dimensiones del Ni son (25×25×5) celdas unitarias, cada una de ellas con el parámetro de red estable del Ni ( $a_0=3.52 \text{ \AA}$ ); y las dimensiones del Pd son (23×23×5) celdas unitarias con el parámetro de red estable del Pd ( $a_0=3.89 \text{ \AA}$ ). La separación entre los dos cristales se eligió de forma que la energía potencial del sistema fuese mínima ( $\sim 2.18 \text{ \AA}$ ). En la Fig. 58 mostramos la distribución de energía potencial en el plano contiguo a la interfase de Ni a), y en el plano contiguo a la interfase de Pd b). Los valores de energía que aparecen en la gráfica se hallan referidos a la energía potencial de un átomo en una red ideal de Ni para la interfase de Ni, y de Pd para la interfase de Pd. Superpuesta a la distribución de energía potencial, hemos representado las proyecciones  $xy$  de las posiciones de los átomos que se encuentran en los planos de Ni y Pd contiguos a la interfase. La distribución energética se repite con una cierta periodicidad, ya que, las proyecciones de los átomos se repiten aproximadamente cada 11 celdas de Pd ( $11 \times 3.89 = 42.79 \text{ \AA}$ ), y cada 12 celdas de Ni ( $12 \times 3.52 = 42.24 \text{ \AA}$ ). La energía potencial de un átomo en una red ideal (energía de cohesión) de Ni es de  $4.45 \text{ eV}$ , y de Pd es de  $3.91 \text{ eV}$ . La mayor parte de los átomos de Pd conservan la energía de cohesión (zona de color azul intenso en la Fig. 58b). Estos átomos no se encuentran enfrentados con los de Ni con lo que localmente ven una disposición muy parecida a una estructura fcc (001). Por su parte, los átomos

de Ni son los que experimentan un mayor cambio en sus energías potenciales, de manera que sólo un número bastante reducido tienen una energía próxima a la de cohesión. Nos referimos a los átomos que se encuentran enfrentados con los de Pd (zona de color rojo en la Fig. 58a). En las zonas donde se solapan las proyecciones  $xy$  de los átomos de Ni y Pd, la energía potencial disminuye  $0.13 \text{ eV}$  en Ni y aumenta  $0.55 \text{ eV}$  en Pd.

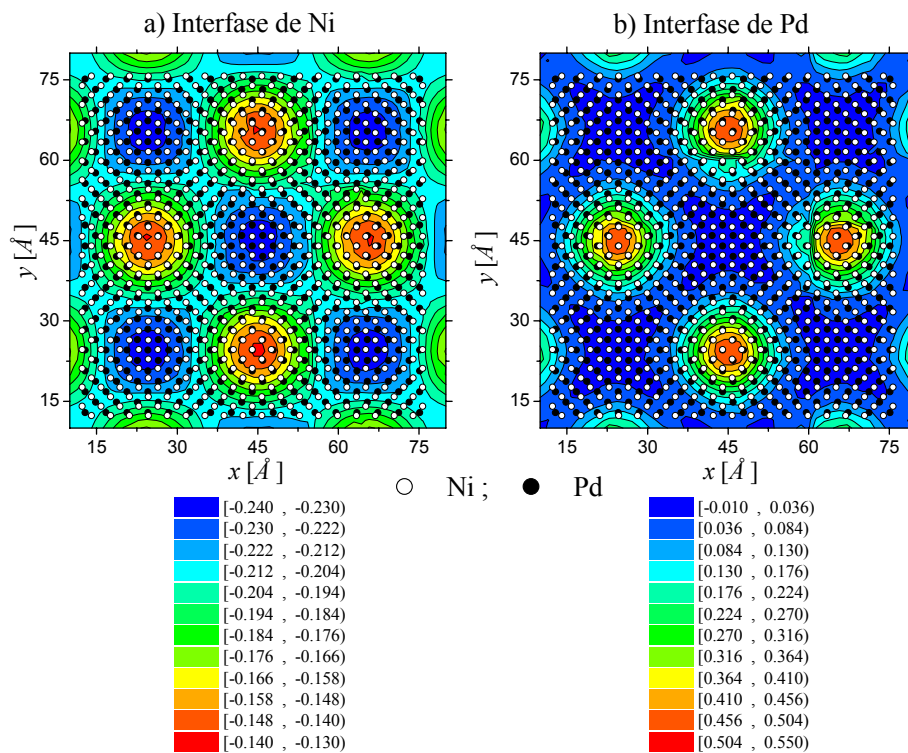


Fig. 58. Distribución de energía potencial en las capas de Ni a) y de Pd b) contiguas a la interfase de un cristal de Ni/Pd(001) desacoplado. Los valores de energía se hallan referidos a la energía potencial de un átomo en una red ideal. También se muestran las proyecciones  $xy$  de los átomos que se encuentran en los planos de Ni y Pd contiguos a la interfase.

Por otra parte, en la Fig. 59 se muestra la distribución de energía potencial correspondiente a los planos de Ni a) y Pd b) contiguos a la interfase en un sistema Ni( $20 \times 20 \times 15$ ) /Pd( $20 \times 20 \times 15$ ) acoplado estructuralmente, es decir, con una transición gradual en los parámetros de red. En concreto, corresponde a un sistema en el que el parámetro de red cambiaba de forma lineal de un cristal a otro en un espacio de 4 celdas a cada lado de la interfase. Los valores de energía que aparecen en la gráfica se hallan referidos a la energía potencial de un átomo en una red ideal de Ni para la interfase de Ni, y de Pd para la interfase de Pd. En la gráfica se observa como del máximo al mínimo en la energía potencial hay una diferencia de  $0.02 \text{ eV}$ , tanto para el plano de Ni como para el plano de Pd. Además la energía potencial de los átomos no es en ningún caso la energía de cohesión, siendo los átomos de Pd los que experimentan un mayor cambio en su energía potencial. La forma circular de la distribución de energía resalta la simetría con que



se realizó la generación de la red, y también es una buena representación del campo de tensiones en la interfase. Este campo de tensiones aumenta, en el plano  $xy$ , conforme nos alejamos del centro. En apartados posteriores relajaremos por MD sistemas parecidos a éste para verificar su estabilidad.

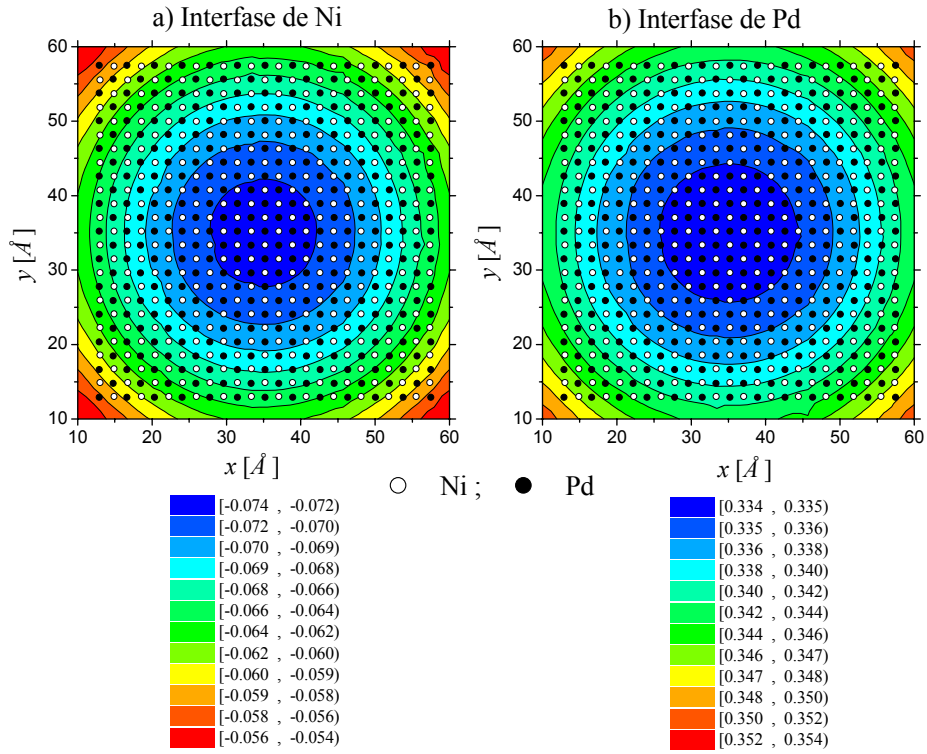


Fig. 59. Distribución de energía potencial en las capas de Ni a) y de Pd b) contiguas a la interfase de una estructura Ni/Pd(001) en la que el parámetro de red cambia linealmente de un cristal a otro. Los valores de energía se hallan referidos a la energía potencial de un átomo en una red ideal. También se muestran las proyecciones  $xy$  de los átomos que se encuentran en los planos de Ni y Pd contiguos a la interfase.

## 12.5. Interfase Ni/Cu(001): Desacoplo de Red Pequeño

En este apartado profundizamos en las propiedades físicas de una interfase metálica Ni/Cu(001)<sup>187,298-300</sup>. Esta interfase exhibe una gran tendencia a la segregación cerca de la temperatura de 0 K, es decir, tiende a tener un perfil de concentración abrupto<sup>301</sup>, a diferencia de otras interfases que tienen tendencia a formar aleaciones pseudoamorfos<sup>302,303</sup>. Por otra parte, el sistema Ni/Cu(001) tiene un eje magnético fácil en planos paralelos a la interfase para espesores inferiores a 10 monocapas (*ML*) debido a la anisotropía superficial. Para espesores de Ni más grandes, de hasta 100 Å, se desarrolla una anisotropía magnética perpendicular (PMA)<sup>304-312</sup>, efecto utilizado tecnológicamente en sistemas de grabación magneto-ópticos<sup>281</sup>. Las capas de Ni crecidas epitaxialmente sobre Cu(001) tienen una constante de red expandida en planos paralelos para adaptarse al sustrato de Cu. Este efecto se corresponde con una contracción tetragonal en el espaciamiento de red perpendicular, provocando de este modo una anisotropía perpendicular magnetoelástica causada por tensión. Si el espesor de la lámina de Ni aumenta más, el parámetro de red relaja al valor de bloque. El resultado es una anisotropía de forma en planos paralelos, de manera que el eje magnético fácil vuelve a encontrarse en una dirección paralela a la interfase. Esta transición no es abrupta, y existe remanencia incluso a 150 Å de espesor.

La principal parte de este trabajo se halla dirigido al estudio del acoplamiento estructural que se produce entre un sustrato de Cu(001) y cristales de Ni de diferentes espesores. Recordemos que los dos componentes de este sistema tienen un desajuste del 2.6% en sus parámetros de red. El sustrato es bastante más grande que el cristal de Ni en todas las direcciones. Las paredes del Cu son fijas, a excepción de la que se halla en contacto con el Ni. Por su parte, este último material evoluciona con todas sus paredes libres. Para describir el acoplo y evitar en la medida de lo posible los efectos relacionados con la cinética del crecimiento<sup>275,295,313,314</sup>, colocamos los cristales de Ni(001) con su parámetro de red estable sobre los cristales de Cu(001) con su parámetro estable, y permitimos, a continuación, que el sistema evolucione dinámicamente. La distancia de separación inicial entre Ni y Cu es tal que el sistema se encuentra en el mínimo energético. Intentamos, por tanto, que nuestro sistema se halle cerca de la etapa final de un proceso de crecimiento epitaxial “cluster” sobre sustrato. De esta manera soslayamos los efectos colisionales que se producen en un bombardeo a baja energía para crecer la red de Ni sobre la de Cu.

Nuestro interés se centrará en mostrar como se logra la estabilización de las diferentes estructuras a escala atómica mediante el proceso de evolución dinámica o relajación del sistema por dinámica molecular. Posteriormente, minimizaremos la energía del sistema por el método del gradiente conjugado, y observaremos como varían los parámetros de red en la interfase cuando cambia el número de monocapas (*ML*) de Ni colocadas sobre el sustrato de Cu. El principal resultado es que la anisotropía del acoplamiento provoca que una red cúbica centrada en las caras (fcc) se convierta en una red tetragonal centrada en caras (fct). En el estudio de la modificación de las distancias atómicas también se ha considerado la influencia de efectos como las condiciones de contorno o la temperatura. Nuestro objetivo será encontrar una ley general del comportamiento de los parámetros de red cerca de la interfase con la esperanza de poder así entender las propiedades magnéticas de este sistema. También, objeto de nuestro estudio ha sido la energía potencial atómica media en capas paralelas a la interfase. Como todos los sistemas se encuentran en el estado de mínima energía, esta energía potencial alcanza el mínimo en la configuración atómica final. A partir de esta energía, hemos calculado la energía de una interfase Ni/Cu(001) relajada.

### 12.5.1. Detalles del Modelo

Como ya hemos mencionado, estamos interesados en los procesos involucrados en el acoplamiento de dos estructuras cristalinas con un desajuste inicial en sus parámetros de red. Los cálculos principales se han realizado sobre un sustrato de Cu(001) conteniendo 27613 átomos, distribuidos en (23×23×12) celdas unidad, teniendo éstas el parámetro de red estable del Cu (3.615 Å). Todas las paredes de este cristal son fijas excepto la superficie (001). En el centro de esta superficie libre se colocó un cristal de Ni(001) con todas sus paredes libres.

En este sistema, hemos simulado dos situaciones iniciales de los átomos en la interfase: la AA y la BA. Consideremos los ya conocidos planos atómicos A y B formando un cristal de Cu(001). Elijamos dos planos contiguos, y supongamos que uno de ellos (el A o el B) es reemplazado por un plano de Ni con su correspondiente espaciado atómico. Debido al desajuste en los parámetros de red, habrá zonas muy similares a las regiones BA de un cristal de Cu, y zonas muy similares a las regiones AA. A las primeras las llamaremos interfases BA y a las segundas interfases AA. Con el fin de diferenciar su comportamiento, el área de la superficie de la interfase Ni/Cu, (10×10) celdas unidad, se eligió de manera que sólo se contemplase una de las dos situaciones. En la Fig. 60 se muestra la proyección *xy* de las posiciones atómicas de las capas de Ni y Cu contiguas a la interfase para estos dos tipos de interfase.

En una interfase BA, se tiene un mejor acoplamiento estructural fcc en el centro; mientras que en una interfase AA el mejor acoplamiento se encuentra en el contorno de la interfase. En simulaciones dinámicas, en la interfase BA se logra una mejor conexión estructural entre ambos cristales. Los espesores de los cristales de Ni fueron de una, dos, cuatro y diez monocapas. El parámetro de red para los cristales de Ni fue de  $3.52 \text{ \AA}$ . Además, para estudiar la dependencia de la relajación estructural con el tamaño de la superficie se colocaron cristales de Ni de superficie  $(8 \times 8)$  y  $(14 \times 14)$  celdas unitarias y 10 monocapas de espesor con interfase BA.

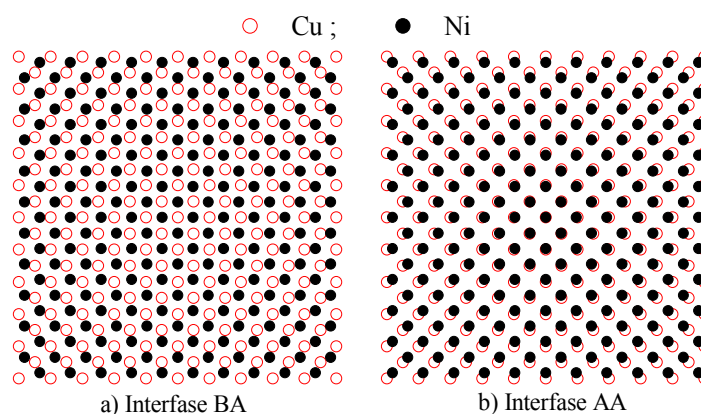


Fig. 60. Proyecciones iniciales  $xy$  de los átomos del plano de Ni ("cluster") y del plano de Cu (substrato) contiguos a la interfase para las estructuras BA a) y AA b).

La separación inicial entre los cristales de Cu y Ni fue de  $2.16 \text{ \AA}$ . Este valor corresponde a la separación para la cual un sistema de dos cristales ideales de Ni y Cu, ambos (001), de superficie de interfase  $(26 \times 26)$  celdas, tiene su mínimo energético (para evitar efectos de borde sólo se consideraron átomos del interior). Los resultados obtenidos no dependen de esta distancia, aunque un valor apropiado para ella ahorra tiempo de cálculo.

Una vez que el cristal de Ni se colocó encima del substrato de Cu, el sistema conjunto (Ni sobre Cu) evolucionó dinámicamente durante  $15.6 \text{ ps}$  (tiempo de relajación). Todos los sistemas se relajaron sin que sus átomos tuvieran ninguna velocidad inicial (temperatura inicial cero). Sin embargo, la energía potencial en la interfase producía después de la relajación un incremento medio en la temperatura del sistema que oscilaba entre 30 y 40 K. En la interfase, la temperatura local inicial era de alrededor de 100 K. También, fueron analizados los efectos sobre el proceso de relajación de un baño térmico alrededor del cristal de Cu. Para ello, durante el tiempo de relajación la temperatura del sistema se incrementó hasta 300 K. De ahora en adelante, nos referiremos a estos sistemas como sistemas a temperatura ambiente, mientras que cuando no digamos nada nos estaremos refiriendo a los sistemas de temperatura inicial cero. Las ecuaciones clásicas de movimiento se resolvieron de acuerdo con el algoritmo de Smith

y Harrison Jr.<sup>161</sup>. El paso de tiempo máximo utilizado fue de  $0.078 \cdot 10^{-2}$  ps, y con el fin de reducir el tiempo de computación se utilizó el algoritmo de búsqueda de vecinos de celdas enlazadas<sup>315</sup>.

La aparición de fonones hace más difícil el análisis cuantitativo de las distancias atómicas en la interfase. Una de las posibilidades para eliminar este efecto consiste en aplicar un baño térmico alrededor del sustrato de Cu para llevar al sistema a temperaturas próximas a 0 K. Sin embargo, comprobamos que de esta manera la reproducibilidad en las posiciones atómicas no podía ser garantizada. Es decir, si se alteraban los tiempos de enfriamiento podíamos obtener distintos resultados. Hablando en términos de la Mecánica Estadística el uso de la colectividad canónica no garantizaba la unicidad del resultado final debido a desviaciones estadísticas inherentes al proceso. Por este motivo, recurrimos a la colectividad microcanónica. Después del proceso de relajación usamos un método tipo gradiente conjugado<sup>316</sup> para minimizar la energía potencial del sistema. Alcanzada esta situación, procedimos a estudiar las propiedades físicas de la interfase: acoplamiento estructural, campo de tensiones y barrera energética.

Para evitar efectos de borde en el cristal de Ni, el análisis se realizó en un paralelepípedo centrado en ambas estructuras con una base (paralela a la interfase) cuya superficie era tal que excluía un espesor de una celda en el contorno del cristal de Ni, y una altura suficiente para abarcar todas las capas (planos (002)) de ambos cristales. Nuestro interés se ha centrado en observar todos los cambios estructurales inducidos en la región cercana a la interfase, en determinar los espaciamentos medios (002) y (200) (equivalentes a los (020) por simetría), y en obtener la energía potencial atómica media en cada capa y la energía de la interfase.

### 12.5.2. Proceso de Relajación

Experimentalmente, se han observado diferentes mecanismos para relajar la tensión en el crecimiento de capas metálicas<sup>317,318</sup>. Entre ellos podemos citar las redes de dislocaciones, las reconstrucciones superficiales<sup>319</sup>, la formación de aleaciones<sup>302</sup>, y en capas crecidas muy gruesas la relajación isotrópica. En nuestro caso, los efectos observados durante la relajación de los sistemas Ni/Cu(001) descritos anteriormente han sido de dos tipos. En uno de ellos los átomos de las monocapas del cristal de Ni son empujados hacia arriba produciéndose un flujo ascendente, y creando capas añadidas (“adlayers”). En el otro los átomos del cristal de Ni se mueven lateralmente colocándose siempre en los sitios de red de una estructura fcc. La presión que ejercen hacia abajo las monocapas de Ni se opone al flujo ascendente de átomos. Esta presión es mayor conforme aumenta el número de monocapas de Ni. Por tanto, en sistemas con un número de monocapas de Ni grande, el proceso de

ascenso de átomos hacia la superficie no puede producirse. En este caso, el movimiento lateral prevalece. De hecho, para el sistema de 10 monocapas el flujo ascendente no se observa. El resultado final de esta evolución es siempre una situación muy similar a la de un crecimiento epitaxial en el equilibrio.

La Fig. 61 muestra la relajación sufrida por el sistema de dos monocapas de Ni de  $(10 \times 10)$  celdas de tamaño superficial con interfase AA. El campo de tensiones que se genera en la región central de la interfase debido a la falta de acoplamiento estructural extrae átomos por igual de los dos planos de Ni, y los sitúa en la superficie formando una “adlayer”. Esta falta de átomos ayuda a la adaptación de los parámetros de red de ambas estructuras. Puede observarse además en dicha figura como los átomos de Ni empiezan a formar la “adlayer” situándose a lo largo de las direcciones  $\langle 110 \rangle$  sobre la superficie. Idéntico proceso se ha observado para el caso de una monocapa con interfase AA.

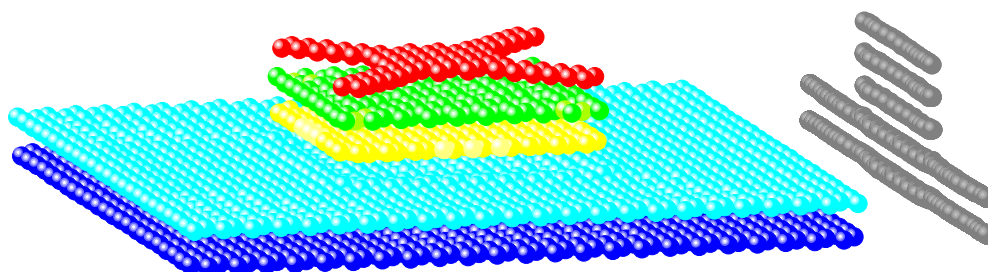


Fig. 61. Relajación estructural de un sistema compuesto de un cristal de Ni  $(10 \times 10 \times 1)$  sobre un sustrato de Cu  $(23 \times 23 \times 12)$  con interfase AA (sólo se muestran dos monocapas de Cu). Los “adatoms” inician la formación de una “adlayer” a lo largo de las direcciones  $\langle 110 \rangle$  sobre la superficie. Además de la imagen 3D, se muestra una proyección yz.

Estas dos simulaciones muestran claramente la tendencia del Ni(001) a formar “adlayers” a lo largo de las direcciones  $\langle 110 \rangle$  paralelas a la interfase. Esta direccionalidad también aparece en fenómenos magnéticos. De hecho, las direcciones de los ejes de fácil magnetización<sup>305</sup> en Ni se encuentran a lo largo de las direcciones cristalográficas  $\langle 110 \rangle$ . Esta disposición anisótropa del Ni se ha observado experimentalmente en otras estructuras tales como la interfase Au/Ni(110)<sup>320</sup>. Por otra parte, relacionado con el flujo de átomos hacia la superficie se encuentran las eyecciones periódicas de filas superficiales  $\langle 110 \rangle$  en Ni(111), para aliviar la tensión debida al exceso de densidad inducido por la absorción de átomos de azufre<sup>321</sup>.

Cuando el número de monocapas de Ni aumenta hasta cuatro en estructuras AA, el campo de tensiones inducido en la interfase por las monocapas de Ni empieza a ser significativo. Sin embargo, todavía es posible el flujo ascendente de átomos como puede verse en la Fig. 62. En esta figura se muestra una proyección xz del sistema en diferentes instantes de tiempo del proceso de relajación. Este

proceso consiste en que algunos de los átomos de Ni de la monocapa contigua al Cu deben ascender a la monocapa superior y disponerse en sitios fcc. Al mismo tiempo, el doble número de átomos pertenecientes a esta monocapa deben subir a la monocapa de arriba y colocarse adecuadamente. El proceso se repite en las dos monocapas superficiales. Cuando la transferencia de átomos ha finalizado se recupera la estructura fcc. El resultado final es la formación de una capa añadida o “adlayer” quedando todas las monocapas de Ni aproximadamente con el mismo número de átomos. En la Fig. 63 se puede ver una imagen tridimensional de este sistema una vez relajado. En la “adlayer” se observa la disposición atómica preferencial en las direcciones  $\langle 110 \rangle$  sobre la superficie. Los sistemas a temperatura ambiente de una, dos y cuatro monocapas de estructura AA experimentan el mismo tipo de proceso.

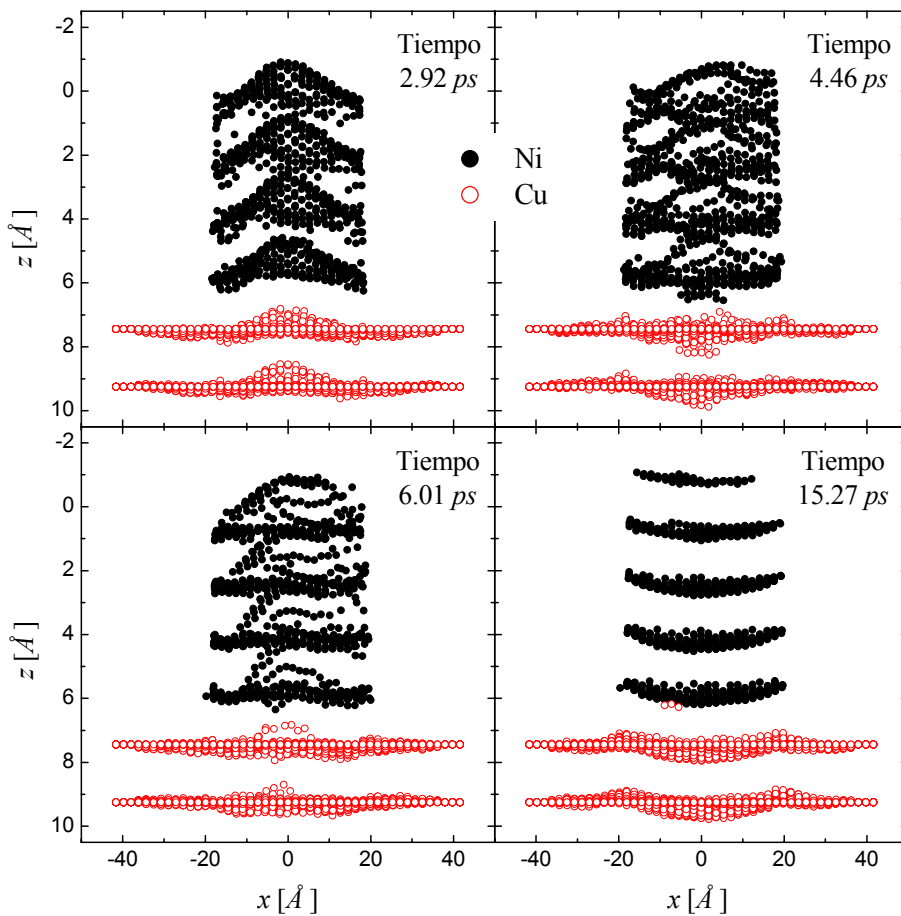


Fig. 62. Evolución dinámica de un sistema compuesto de un cristal de Ni ( $10 \times 10 \times 2$ ) sobre un sustrato de Cu ( $23 \times 23 \times 12$ ) con interfase AA. Las imágenes corresponden a una proyección xz (sólo se muestran dos monocapas de Cu).

En un sistema de 10 monocapas de estructura AA prevalece el proceso de relajación lateral. Este proceso da lugar a átomos añadidos (“adatoms”) en las superficies laterales de Ni. Diez monocapas de Ni

producen una presión tal sobre la interfase que evita el flujo ascendente de átomos. El resultado más interesante relacionado con este sistema es que para tamaños de superficie del sustrato más pequeños, el sistema relaja generando dislocaciones. En este caso, el Cu pierde parcialmente sus propiedades de sustrato, absorbe peor las deformaciones debidas a la tensión en la interfase, y no ayuda al proceso de relajación lateral del cristal de Ni. En la Fig. 64 se muestra una proyección  $xz$  de un sistema Ni(10×10×5)/ Cu(20×20×12) relajado a), también aparece una proyección  $xy$  de los planos de Ni y de Cu contiguos a la interfase b). En dicha figura se observa la relajación mediante dislocaciones. En sistemas a la temperatura ambiente las dislocaciones aparecen independientemente del tamaño de la superficie de Cu. El baño de calor afecta al proceso de relajación, ya que, el movimiento térmico inducido dificulta el movimiento atómico del sistema tendente a restaurar una estructura epitaxial libre de defectos, de esta manera evita que el cristal de Ni recupere su estructura fcc.

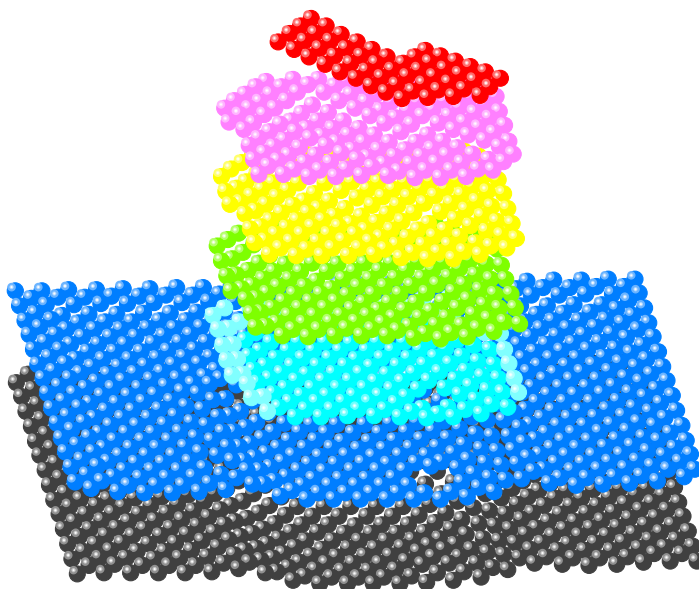


Fig. 63. Disposición atómica final de un sistema compuesto de un cristal de Ni (10×10×2) sobre un sustrato de Cu (23×23×12) siendo la interfase AA. Además de las cuatro capas de Ni se muestran, las dos primeras capas de Cu.

Para las estructuras BA de una, dos, cuatro y diez monocapas la formación de “adlayers” no se ha observado independientemente de la temperatura del sistema (0 ó 300 K). Este hecho se debe a que la mejor disposición inicial de los átomos permite un acoplamiento de la interfase por medio de una relajación lateral, y sin la aparición de defectos estructurales. Es interesante señalar que en los sistemas de interfase BA ni siquiera es necesario el proceso de relajación dinámica, ya que, se llega al mismo resultado si se aplica sólo el método del gradiente conjugado. La razón es la proximidad del estado inicial del sistema a la configuración de mínima energía.



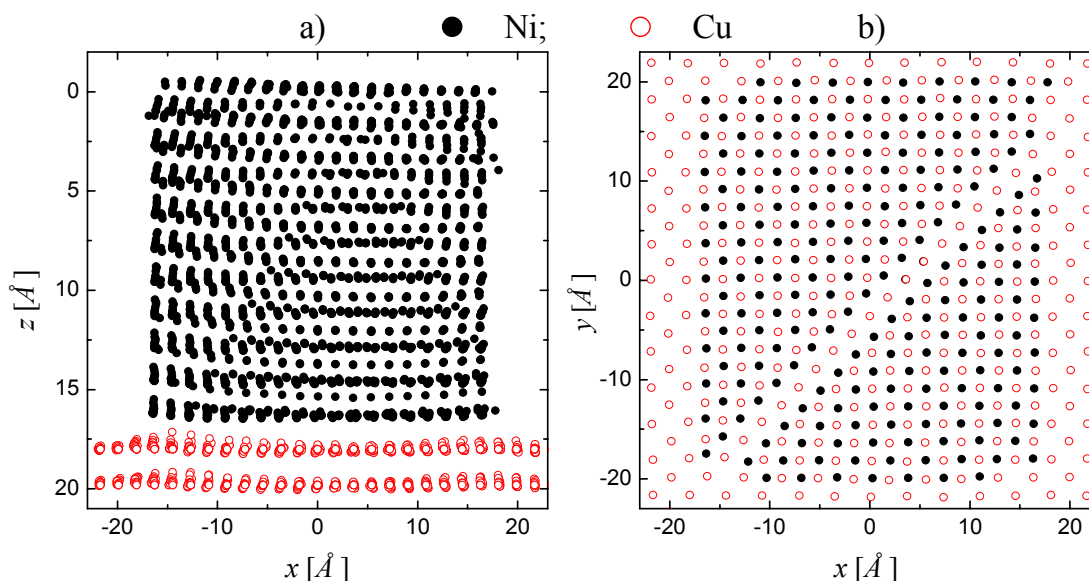


Fig. 64. Proyección  $xz$  de un sistema relajado compuesto de un cristal de Ni ( $10 \times 10 \times 5$ ) sobre un sustrato de Cu ( $20 \times 20 \times 12$ ) siendo la interfase AA a). Al lado se muestra la proyección  $xy$  de los planos de Ni y Cu contiguos a la interfase b).

Es bien conocido que hay un espesor crítico de material depositado sobre un sustrato para la formación de dislocaciones. Los modelos teóricos de Matthews y Crawford<sup>75</sup> y de Jesser y Kuhlmann-Wilsdorf<sup>76</sup> predicen un espesor crítico máximo para el cual el crecimiento pseudomórfico (interfase acoplada en planos paralelos a la misma) puede mantenerse sin la introducción de dislocaciones. En el caso del sistema Cu/Ni(001) este valor oscila entre 13 y 15 Å. Chambers y Jackson<sup>73</sup> observaron mediante TEM que la relajación de la tensión tenía lugar mediante este tipo de defectos en sistemas de Cu/Ni(001) para espesores de capas crecidas por encima de 8 Å. Éste es un valor más bajo que el predicho teóricamente. En nuestras simulaciones, Ni sobre Cu(001), hemos observado dislocaciones en estructuras AA de 10 monocapas de Ni ( $\sim 17$  Å de espesor). Este resultado está de acuerdo con ambos, resultados teóricos y experimentales.

### 12.5.3. Distancias Atómicas

Hasta ahora hemos hecho una descripción cualitativa de los procesos involucrados en la relajación de una interfase Ni/Cu(001). A continuación cuantificaremos los resultados de estos procesos. Con el fin de analizar los efectos de compresión y expansión, centraremos nuestra atención en la distancia entre planos paralelos y perpendiculares a la interfase. Obtendremos los espaciamentos medios

de los planos (200) y (002) en función de la capa (plano (002)). Debido a la simetría del sistema, se espera la equivalencia en los resultados entre los espaciamentos (200) y (020). Como ya mencionamos en el apartado 12.2, llamaremos  $s_{xy}$  al espaciamento (200), y  $s_z$  al espaciamento (002). La Fig. 65 muestra estas distancias en función de la capa en los diferentes sistemas analizados. A las capas de Ni se les asignan números enteros negativos mientras que a las de Cu se les asigna números enteros positivos incluido el cero. La línea vertical situada en el valor -0.5 representa el final de un material y el comienzo de otro. Inicialmente ambas magnitudes,  $s_{xy}$  y  $s_z$ , tienen el mismo valor:  $1.76 \text{ \AA}$  en el cristal de Ni y  $1.81 \text{ \AA}$  en el cristal de Cu. Estos valores se han representado en la Fig. 65 por líneas horizontales a trazos. Recordemos que inicialmente  $s_z(-1) = 2.16 \text{ \AA}$ , valor que corresponde a la separación entre los cristales de Ni y Cu. Todos los resultados se determinaron a partir de los sistemas relajados y minimizados en energía. Observando las diferencias en los valores de  $s_{xy}$  y  $s_z$ , podemos constatar la falta de isotropía a la que da lugar la relajación de la interfase.

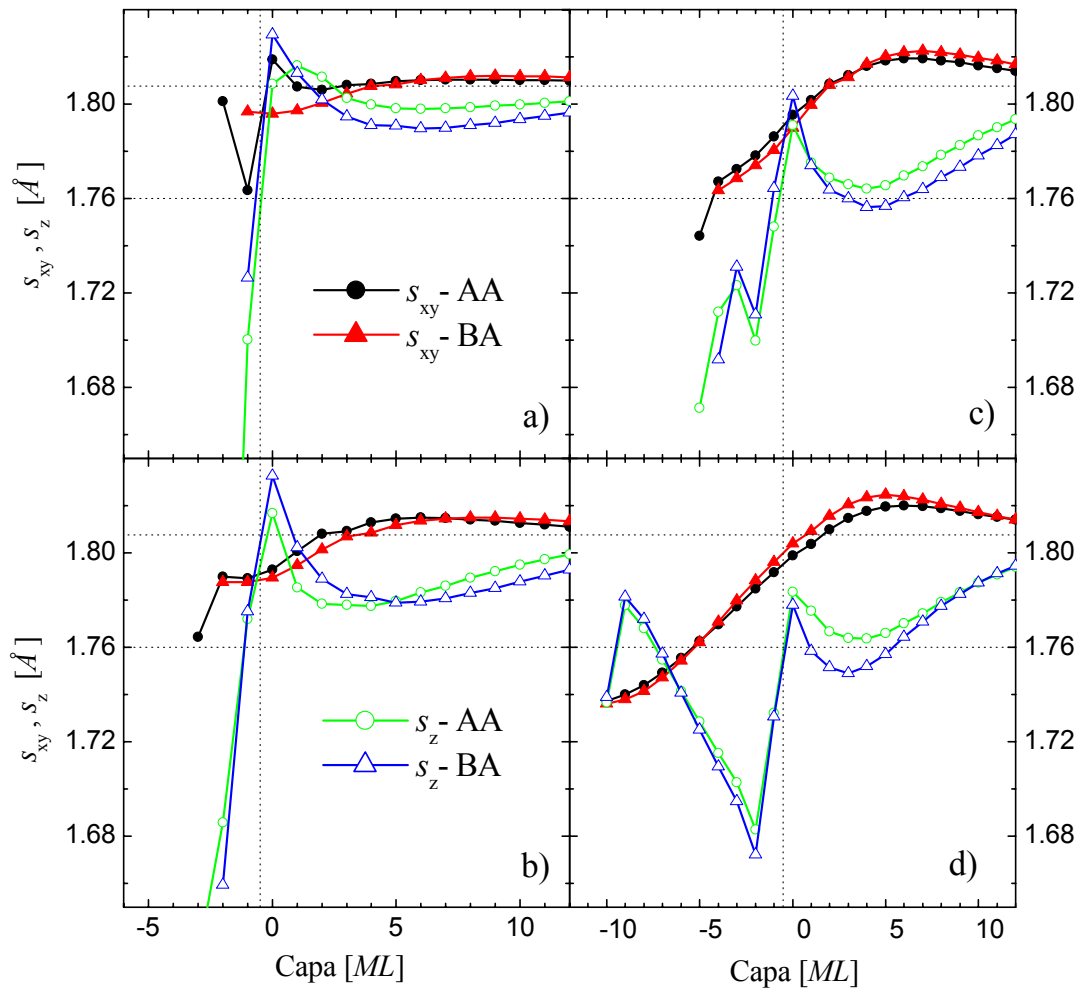


Fig. 65. Espaciamento (200),  $s_{xy}$ , y espaciamento (002),  $s_z$ , en función del número de la capa para las interfaces AA y BA. Los sistemas relajados son cristales de Ni de  $(10 \times 10)$  celdas de tamaño superficial y 1 a), 2 b), 4 c) y 10 d) monocapas sobre un sustrato de Cu de  $(23 \times 23 \times 12)$  celdas.

En primer lugar, analizaremos el comportamiento de estas magnitudes en el cristal de Cu. Lejos de la interfase,  $s_{xy}$  y  $s_z$  tienden a los valores ideales (valores de bloque). Sin embargo, se pueden observar importantes desviaciones conforme nos acercamos a la interfase: los planos perpendiculares incrementan su separación (siempre relativa al valor ideal), mientras que los planos paralelos se aproximan. Cuantas más monocapas depositadas hay de Ni, más significativas son las diferencias en los valores de  $s_{xy}$  y  $s_z$ . Incluso en el caso de 4 y 10 monocapas,  $s_z$  llega a alcanzar el valor ideal del Ni. En planos contiguos a la interfase,  $s_{xy}$  disminuye su valor en relación con el ideal, esto da lugar a que  $s_z$  aumente conforme disminuye el número de la capa. El origen de este comportamiento surge del acoplamiento entre los planos (200) y (020) de ambos cristales (crecimiento pseudomórfico). La tensión generada fuerza a los átomos de Ni a expandirse lateralmente. Esta expansión se propaga en el cristal de Cu hasta que se amortigua. En otras palabras, el comportamiento elástico del sistema hace que la expansión lateral del Ni se propague en el Cu como si se tratase de una onda elástica. Las condiciones de contorno obligan a  $s_{xy}$  a recuperar su valor ideal en las capas situadas lejos de la interfase. Esta expansión se acompaña de una compresión en la dirección perpendicular, de manera que tiene que verificarse la ecuación de estado de un metal<sup>322</sup>. Por este motivo los valores de  $s_z$ , en Cu, están por debajo del valor ideal.

Discutiremos ahora las características de  $s_{xy}$  y  $s_z$  en el cristal de Ni. En planos contiguos a la interfase  $s_{xy}$  toma valores bastante alejados del espaciamiento ideal del Ni. Debido a esto, conforme el número de la capa disminuye,  $s_{xy}$  intenta alcanzar este valor ideal. Esta característica es más notable cuanto mayor es el número de monocapas del cristal de Ni. En los cuatro casos analizados, se ha encontrado una expansión lateral gradual que es equivalente a una variación continua de  $s_{xy}$  de una capa a otra. Sólo en el caso extremo de una única monocapa de Ni (interfase BA), el espaciamiento  $s_{xy}$  en Ni se acerca al valor ideal del Cu. Es interesante resaltar el caso de 10 monocapas de Ni en el que la expansión se convierte en compresión por debajo de la capa -5. Esto significa que lejos de la interfase las capas se encuentran lateralmente comprimidas, debido de nuevo al comportamiento elástico del sistema. El Ni intenta alcanzar su espaciamiento ideal (200), pero esto sólo es posible con un comportamiento oscilatorio. El espaciamiento  $s_z$  presenta un salto abrupto en la interfase. Esta magnitud muestra claramente la transición entre dos diferentes tipos de material y, por tanto, que deben satisfacerse dos diferentes ecuaciones de estado. El valor de  $s_z$  en la capa -1 es la separación entre los cristales de Ni y Cu. Este punto se encuentra aislado en una posición intermedia. La situación de este valor se explica porque en esta región el comportamiento del material es más similar al de una aleación que al de un material puro. En capas menores que -1,  $s_z$  tiene un valor muy inferior al ideal. Este hecho es una consecuencia de la expansión lateral del Ni ( $s_{xy}$  está por encima del valor ideal). El sistema de 10 monocapas de Ni muestra un comportamiento diferente, aunque éste ya empieza a observarse en el

sistema de 4 monocapas. En el sistema de 10 monocapas, el espaciamiento  $s_z$  aumenta conforme el número de la capa disminuye. Aproximadamente,  $s_{xy}$  y  $s_z$  son simétricos respecto al valor ideal en Ni. De nuevo esto indica que la expansión lateral se acompaña por una compresión perpendicular. En las capas más externas,  $s_z$  disminuye para compensar la falta de embebimiento de los átomos superficiales.

En resumen, el comportamiento general observado para los átomos de Ni y de Cu es que, donde hay una expansión lateral hay una compresión transversal, y viceversa. Esta regla conduce a la conservación de la energía potencial atómica media en cada capa como mostraremos más adelante. También queremos resaltar la similitud de los resultados obtenidos para las interfases AA y BA. La relajación con el baño de calor no modifica las distancias atómicas finales. En el trabajo de Platow et al.<sup>276</sup> aparecen valores experimentales de  $s_z$  en láminas *ultradelgadas* de Ni/Cu(001). En el cristal de Ni, estos valores son prácticamente constantes en función de la capa: 1.72 Å para una monocapa, 1.72 Å para dos monocapas, 1.71 Å para cuatro monocapas, y 1.70 Å para once monocapas, aunque en este caso solo se ha medido la separación entre las seis capas más externas. El acuerdo entre nuestros resultados y estos valores es relativamente bueno para los sistemas de 1, 2 y 4 monocapas. No podemos pretender un ajuste excesivamente bueno dado que nuestro sistema es un “cluster”, no una lámina de Ni. En un sistema laminar los efectos del tamaño lateral son mucho más marcados, además de ser inevitable la aparición de dislocaciones de desajuste<sup>323</sup>. El aspecto más sorprendente de estos resultados es, que para el sistema de 11 monocapas, la separación medida es, en todas partes, más pequeña que el parámetro de red ideal del Ni. Parece, por tanto, que la lámina de Ni no tiende a recuperar su parámetro de red lejos de la interfase. Además, en el mencionado trabajo tampoco se muestra, para el sistema de 11 monocapas, cuál es el comportamiento de  $s_z$  cerca de la interfase y, en concreto, si se produce el salto abrupto que pronostican nuestras simulaciones. La justificación teórica de porqué es posible el crecimiento pseudomórfico en este tipo de sistemas la encontramos en cálculos<sup>324</sup> de energía total por medio de primeros principios usando la aproximación de densidad local (LDA). Según estos resultados en Ni bajo expansión biaxial, y en Cu bajo compresión biaxial la dirección de más fácil deformación es la  $\langle 001 \rangle$ , dirección que en nuestras simulaciones absorbe todos los esfuerzos del acoplamiento del parámetro de red paralelo a la interfase.

También se ha investigado la dependencia de las distancias atómicas con el tamaño lateral del cristal de Ni. Con esta finalidad se simularon cristales de Ni de  $(8 \times 8 \times 5)$ ,  $(10 \times 10 \times 5)$  y  $(14 \times 14 \times 5)$  celdas unidad sobre un sustrato de Cu de  $(23 \times 23 \times 12)$  celdas con interfase BA. En la Fig. 66b hemos representado las separaciones entre planos paralelos,  $s_z$ , y perpendiculares,  $s_{xy}$ , a la interfase en función de la capa para los tres sistemas anteriores. Para el sistema de  $(14 \times 14 \times 5)$  celdas, el Cu tiene que conectar más planos (020) y (200) para preservar la estructura fcc. Este hecho hace que su red se halle más comprimida lateralmente, y consecuentemente, más expandida transversalmente. Por tanto,  $s_{xy}$  toma valores ligeramente más pequeños, y  $s_z$  ligeramente más grandes que en el sistema de  $(10 \times 10 \times 5)$  celdas

de Ni. El comportamiento del sistema  $(8 \times 8 \times 5)$  es prácticamente equivalente al del sistema  $(10 \times 10 \times 5)$ . Para confirmar este hecho en la Fig. 66a hemos dibujado las proyecciones  $xz$  de las posiciones atómicas de un plano  $(020)$  perteneciente a los tres sistemas anteriores. El plano tenía la misma posición inicial en los tres sistemas. Debido a la relajación y a la minimización energética su posición final cambia. En la misma figura mostramos como referencia la posición inicial del plano en cada material (línea vertical a trazos), y la posición inicial de la interfase (línea horizontal a trazos). En la figura se observa como las posiciones atómicas de los sistemas  $(8 \times 8 \times 5)$  y  $(10 \times 10 \times 5)$  cerca de la interfase son muy parecidas. En la región de Ni, el plano del sistema  $(14 \times 14 \times 5)$  se halla menos distorsionado respecto de su posición inicial debido al mayor tamaño del cristal de Ni y, por tanto, a su naturaleza menos deformable. Además, este hecho causa que el máximo de la deformación lateral en el cristal de Cu sea más pequeña y más profunda. Tamaños laterales más grandes del cristal de Ni llevan al sistema a la relajación mediante dislocaciones de desajuste, ya que, empiezan a aparecer disposiciones AA y BA en la superficie de la interfase.

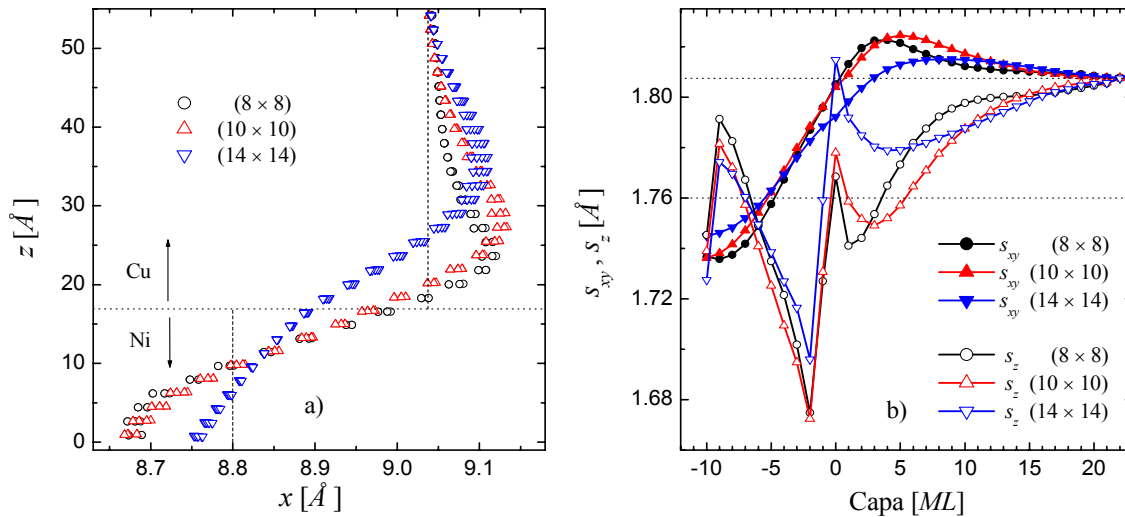


Fig. 66. Proyección  $xz$  de los átomos pertenecientes a un plano  $(020)$  dentro del paralelepípedo de análisis a), y distancias  $s_{xy}$  y  $s_z$  en función del número de la capa b). Estos resultados corresponden a cristales de Ni de tamaño  $(8 \times 8 \times 5)$ ,  $(10 \times 10 \times 5)$  y  $(14 \times 14 \times 5)$  relajados sobre un sustrato de Cu de  $(23 \times 23 \times 12)$  celdas e interfase BA.

El principal resultado obtenido hasta el momento es que la distancia  $s_{xy}$  se adapta gradualmente en la interfase de ambos materiales, es decir, la conexión entre los planos  $(200)$  y  $(020)$  se hace suavemente (crecimiento pseudomórfico), y por el contrario, este efecto induce en  $s_z$  un comportamiento abrupto en la interfase. Este análisis del espaciamiento entre capas perpendiculares y paralelas a la interfase podría explicar la anisotropía magnética perpendicular fuerte que se atribuye a la deformación tetragonal de la red de Ni, ya que, su red fcc se convierte en una red fct<sup>304</sup>.

A continuación analizaremos la influencia de las condiciones de contorno sobre  $s_{xy}$  y  $s_z$ . En la Fig. 67a, se muestran los espaciamientos  $s_{xy}$  y  $s_z$  para un cristal de 10 monocapas con interfase BA usando paredes fijas y libres para el sustrato de Cu. El espaciamiento ideal para los cristales de Ni y Cu se ha dibujado como referencia (líneas horizontales a trazos), además se ha dibujado una línea vertical en -0.5 para representar la frontera entre ambos materiales.

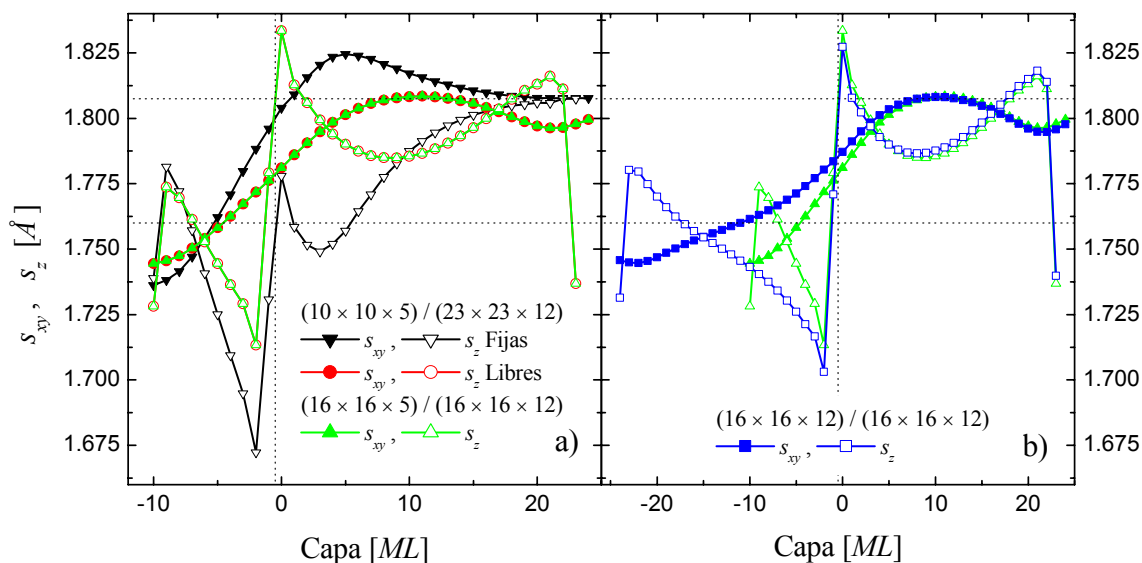


Fig. 67. Espaciamientos  $s_{xy}$  y  $s_z$  para un cristal relajado de Ni (10x10x5) sobre un sustrato de Cu (23x23x12) con paredes fijas y paredes libres a), y para dos sistemas relajados, uno de Ni (16x16x5) / Cu (16x16x12) a) y b), y otro de Ni (16x16x12) / Cu (16x16x12) b), con todas sus paredes libres.

También se han realizado simulaciones sobre los sistemas Ni/Cu: (16x16x5) / (16x16x12) y (16x16x12) / (16x16x12) con todas sus paredes libres. Estos sistemas se crearon inicialmente de manera que los parámetros de red cambiaban gradualmente de un cristal a otro en la interfase. Por este método se consigue conectar los planos (200) y (020) de ambos cristales entre sí. La razón para realizar el acoplamiento fue que, para superficies de interfase grandes, las disposiciones AA y BA se hallan presentes, y es difícil por evolución dinámica lograr una estructura epitaxial libre de defectos. Además, también es interesante analizar la estabilidad de estos sistemas. Una vez generados se les aplicó el mismo procedimiento de relajación y minimización energética. En la Fig. 67b se puede observar como cerca de la interfase la adaptación estructural del Ni es una dilatación lateral paralela a la interfase y una contracción en la dirección perpendicular. Resaltamos que para un mismo espesor de Ni y Cu, el tamaño lateral de los cristales no afecta a los valores obtenidos, así los resultados de los sistemas (10x10x5) / (23x23x12) y (16x16x5) / (16x16x12) con paredes libres son muy parecidos (Fig. 67a). Este es un resultado esperanzador para entender el comportamiento magnético de estos sistemas, comportamiento

que se haya básicamente determinado por la deformación de la red<sup>305,325</sup>. En Cu, los cambios observados en los sistemas de paredes libres frente a los sistemas de paredes fijas son debidos a que este material pierde sus propiedades de sustrato. La tensión ejercida por el contorno se suprime, y el espaciamiento  $s_{xy}$  disminuye su valor respecto del que adopta en el sistema con paredes fijas. Como este espaciamiento es menor, el espaciamiento  $s_z$  se hace mayor, especialmente cerca de la interfase (Fig. 67a). De esta manera, el comportamiento del Cu se asemeja más al del Ni.

#### 12.5.4. Tensión y Deformación

Para cuantificar los procesos de deformación, representamos en la Fig. 68b la tensión de la red<sup>74,75</sup> en función de la capa en los sistemas de 10 monocapas de interfase AA y BA. La tensión se define como el cociente  $(b_0 - b)/b$ , donde  $b_0$  es el parámetro de red paralelo a la interfase en un cristal perfecto (ya sea de Ni o de Cu), y  $b$  el parámetro de red en un sistema relajado. En la Fig. 68a mostramos la razón de los parámetros de red,  $c/b$ , en función del número de la capa, siendo  $c$  el parámetro de red transversal a la interfase. De ahora en adelante, nos referiremos a este cociente como la deformación de la red. La posición de la interfase aparece en ambas gráficas representada como una línea vertical a trazos. Matthews y Crawford<sup>75</sup> relacionaron la tensión en la interfase (capa -1) con el espesor de la capa crecida para espesores de ésta por encima del valor máximo para obtener un crecimiento pseudomórfico y, por tanto, libre de defectos. En nuestro caso, representamos la tensión y la deformación de la red en función del número de la capa para sistemas en el estado de crecimiento pseudomórfico. En la Fig. 68 puede verse como la tensión y la deformación de la red son paralelas a lo largo de todas las capas. Cerca de la interfase, en la región del Cu, el valor de la tensión se haya muy próximo a cero, y la deformación toma un valor muy cercano a la unidad, tenemos, por tanto, una red casi ideal. La deformación y la tensión decrecen ( $c < b$ ) para valores mayores del número de la capa hasta alcanzar un mínimo. En capas más profundas, la deformación y la tensión crecen hasta que adoptan sus valores ideales de 1 y 0, respectivamente, forzados por las condiciones de contorno. Estos valores se han dibujado mediante líneas horizontales discontinuas. Por otra parte, en el cristal de Ni, la tensión y la deformación decrecen conforme aumenta el número de la capa. Lejos de la interfase sus valores están por encima de los ideales, y cerca de la interfase están por debajo. Por tanto, ambas magnitudes tienen un mínimo en la interfase, lo que significa que allí la estructura se encuentra más deformada ( $c < b$ ).

En resumen, la deformación de la red muestra el colapso del cristal de Ni a lo largo de la dirección perpendicular a la interfase ( $c < b$ ), de manera que la red se convierte en tetragonal. Esta compresión hace que los planos (002) del Ni tengan un mínimo en su separación de  $1.67 \text{ \AA}$  (capa -2),

mientras que su separación inicial era de  $1.76 \text{ \AA}$ . La causa es la expansión en el cristal de Ni de los planos (020) y (200) para enlazar con sus planos correspondientes en el Cu. Esto da lugar a una anisotropía magnética inducida por tensión debida a magnetostricción inversa, y esta anisotropía podría ser la principal contribución de la anisotropía magnética perpendicular (PMA)<sup>305</sup> que se observa.

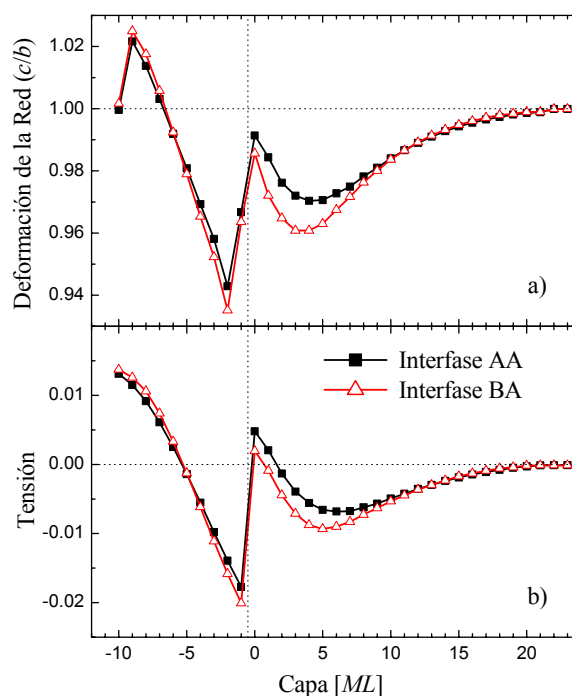


Fig. 68. Tensión b) y deformación de la red a) en función del número de la capa en un sistema relajado compuesto por un cristal de Ni ( $10 \times 10 \times 5$ ) y un sustrato de Cu ( $23 \times 23 \times 12$ ) para interfases AA y BA.

Resulta también interesante analizar el comportamiento del volumen de la celda unitaria en función de la capa. En la Fig. 69 se muestra dicho volumen para un sistema de 10 monocapas con interfase BA. A trazo discontinuo aparecen los valores de bloque en Ni y en Cu. En la figura se observa como, en el Ni, el volumen de la celda unitaria toma un valor inferior al valor ideal de bloque. Sin embargo, cuando se compara su valor con los resultados obtenidos en la simulación de un cristal de Ni del tamaño del “cluster”, ( $10 \times 10 \times 5$ ), con todas sus paredes libres (también representado en la figura), apenas existen diferencias. Por tanto, el volumen de la celda unitaria de Ni no modifica su valor en promedio a pesar de la presencia de la interfase y, por tanto, del Cu. Esto contradice lo afirmado por Hope et al.<sup>326</sup> sobre que la celda unitaria de Ni sufre una expansión del 2.6%. Trabajos experimentales más recientes<sup>276</sup> han confirmado los resultados obtenidos en nuestras simulaciones. En definitiva, el crecimiento heteroepitaxial en sistemas sin un acoplamiento exacto de la red da lugar a tensiones en la capa crecida. La magnitud de la tensión crece en proporción al número de monocapas y, además, determina el máximo espesor para obtener una estructura pseudomórfica.



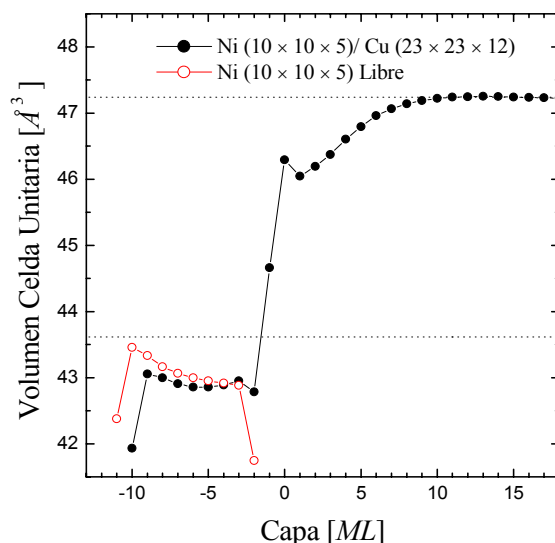


Fig. 69. Volumen de la celda unitaria en función de la capa en un sistema de Ni (10×10×5) sobre un sustrato de Cu (interfase BA), y en un sistema de Ni puro (10×10×5) con todas las paredes libres.

### 12.5.5. Energía de la Interfase

En la Fig. 70 hemos representado la energía potencial media de los átomos en una capa en función del número de la capa para los casos de una, dos, cuatro y diez monocapas de Ni y ambos tipos de interfase, BA y AA. La energía potencial media tiene un comportamiento abrupto en la interfase (véanse los valores próximos a la línea vertical a trazos). Allí esta magnitud cambia prácticamente desde el valor de bloque de Ni hasta el valor de bloque de Cu. Es interesante remarcar como la energía potencial permanece prácticamente constante en el interior del material a pesar de las notables diferencias observadas en las distancias interatómicas paralelas y perpendiculares a la interfase (recordemos el comportamiento de los espaciamientos  $s_{xy}$  y  $s_z$ ). En la interfase apenas se modifican sus valores respecto de los valores ideales y las diferencias que existen dan lugar a la energía de la interfase. Los cambios en la superficie son debidos a la falta de átomos vecinos. Notemos también la similitud en los resultados obtenidos para los dos tipos de interfase.

La tendencia a conservar la energía potencial media junto con la diferencia en los valores de bloque para los átomos de Ni y Cu podrían explicar la escasa tendencia de ambos tipos de átomos a mezclarse en la interfase. La inmiscibilidad de una interfase Ni/Cu a bajas temperaturas es un hecho

corroborado<sup>301,310</sup>. Además, químicamente este efecto debe estar relacionado con los conocidos procesos de segregación hacia la superficie de átomos de Cu en aleaciones NiCu<sup>72,118,327-330</sup>.

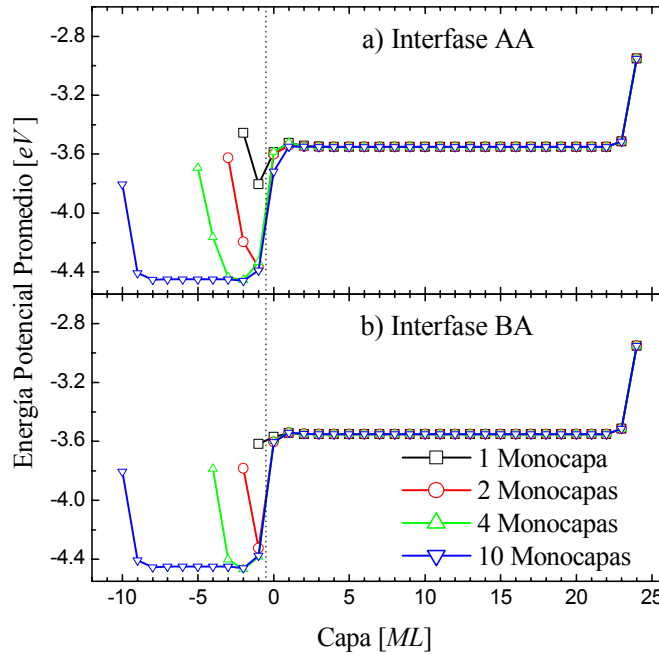


Fig. 70. Energía potencial promedio de un átomo en una capa (plano (002)) en función del número de la capa para las interfaces AA a) y BA b). Los resultados corresponden a cristales de Ni relajados de tamaño superficial (10×10) y 1, 2, 4 y 10 monocapas sobre un sustrato de Cu.

A continuación determinaremos la energía de una interfase Ni/Cu(001) relajada. La energía de la interfase extensiva se define como<sup>269,301</sup>:

$$[129] \quad E_{int, ext} = \sum_j^n \Delta E_j; \quad \Delta E_j = \left( \sum_{(atomo \in j)} E_i \right) + N_{j, Ni} E_{Ni} + N_{j, Cu} E_{Cu}$$

El sumatorio sobre capas debe tener en cuenta a todas aquellas, en total  $n$ , que han sido perturbadas energéticamente por la presencia de la interfase. El sumatorio sobre átomos se extiende a aquellos pertenecientes a la capa  $j$  (además deben hallarse dentro del paralelepípedo de análisis para evitar efectos de borde).  $N_{j, Ni}$  y  $N_{j, Cu}$  es el número de átomos de Ni y de Cu en la capa  $j$  respectivamente. Además,  $E_i$  es la energía potencial (negativa) de un átomo  $i$  perteneciente a la capa  $j$ , y  $E_{Ni} = 4.45 \text{ eV}$  y  $E_{Cu} = 3.54 \text{ eV}$  son las energías de cohesión para Ni y Cu respectivamente.

La energía de la interfase como variable intensiva se obtiene dividiendo la expresión [129] por el número de átomos  $N$  situados en uno cualquiera de los dos planos contiguos a la interfase, es decir:

$$E_{int} = (1/N) \sum_j^n \Delta E_j. \text{ Aproximadamente, cada capa } j \text{ tiene el mismo número de átomos } N_j \text{ dentro del}$$

paralelepípedo de análisis, entonces  $N \approx N_j$  y  $E_{int} \approx \sum_j^n (\Delta E_j / N_j)$ , donde  $\Delta E_j / N_j$  es lo que podría llamarse

energía de la interfase en la capa  $j$ , y representa la variación de energía potencial media por átomo en la capa  $j$  debida a la presencia de la interfase.

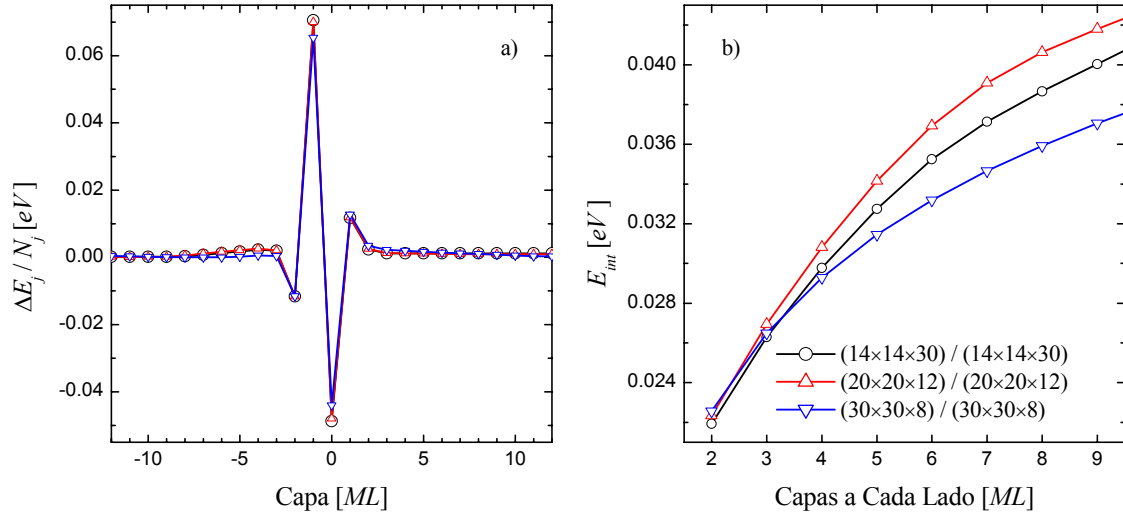


Fig. 71. Energía de interfase por capa,  $\Delta E_j / N_j$ , en función del número de la capa a), y valor de  $E_{int}$  en función del número de capas sumadas a cada lado de la interfase b), para los siguientes sistemas relajados de Ni/Cu: (14x14x30)/(14x14x30), (20x20x12)/(20x20x12) y (30x30x8)/(30x30x8).

En la Fig. 71a se ha dibujado el término  $\Delta E_j / N_j$  como una función del número de la capa para tres sistemas Ni/Cu(001) diferentes: (14x14x30)/(14x14x30), (20x20x12)/(20x20x12) y (30x30x8)/(30x30x8), con el fin de sacar conclusiones acerca de los efectos asociados al carácter finito de los cristales. Inicialmente estos sistemas de paredes libres se crearon de manera que los parámetros de red cambiaban gradualmente de un cristal a otro en la interfase. Entonces, la evolución dinámica y la minimización energética les llevaron al estado de equilibrio. Se observa, en la Fig. 71a, que la mayor contribución a la energía de la interfase resulta de las dos monocapas más cercanas a la misma, capas -2 y -1 en Ni, y 0 y 1 en Cu. Lejos de la interfase, las diferencias encontradas entre la energía potencial media de los átomos y la energía de cohesión ( $\Delta E_j / N_j \neq 0$ ) son debidas a la relajación de sistemas finitos. Además, el error cometido en la aproximación  $N \approx N_j$  es mayor, puesto que en esta región los cristales de Ni y Cu tienen sus parámetros de red ideales y, por tanto, hay diferente número de átomos en cada capa dentro del paralelepípedo de análisis. En la Fig. 71b se ha representado el valor de  $E_{int}$  en función del número de capas sumadas a cada lado de la interfase. Obsérvese como lejos de la interfase el valor de esta magnitud empieza a diferir para los tres sistemas analizados como consecuencia de los errores mencionados anteriormente. A la vista de la figura consideraremos que los efectos de la interfase se

extienden a cuatro capas a cada lado de la misma. Según esto, podemos estimar la energía de la interfase Ni/Cu(001) relajada en  $0.030 \text{ eV}$  (aprox.  $0.075 \text{ Jm}^{-2}$ ). Otras estimaciones para la energía de interfases fcc(111)/bcc(110) de sistemas Cu/Ni relajados se encuentran en el trabajo de van der Merwe<sup>331</sup> y se hallan en el mismo orden de magnitud.

### 12.5.6. Conclusiones

Se necesitan considerar tres características para lograr una descripción completa de la adaptación en la interfase de dos metales de diferentes parámetros de red tales como Ni y Cu. La primera de ellas es la disposición estructural atómica y la posible relajación de la interfase por medio de dislocaciones; la segunda es la longitud de los enlaces en capas paralelas y perpendiculares a la interfase; y la tercera, la energía potencial atómica media en capas paralelas. Estos tres factores se han analizado para agregados (“clusters”) de Ni de diferentes espesores depositados sobre un sustrato de Cu. Para evitar los efectos de la cinética del crecimiento, los cristales de Ni se colocaron encima de un gran cristal de Cu. La evolución dinámica y un método tipo gradiente conjugado llevaron al sistema a un estado de mínima energía característico de un crecimiento epitaxial.

En aquellos sistemas cuyo estado inicial se encontraba más alejado del acoplamiento de los dos cristales se observó la aparición de una serie de estructuras que implicaban disposiciones atómicas de largo alcance, tales como dislocaciones y capas añadidas (“adlayers”). Sistemas de una y dos monocapas eyectaban átomos y formaban una capa añadida a lo largo de las direcciones  $\langle 110 \rangle$  sobre la superficie. Sistemas de cuatro monocapas se encontraban en el límite entre la eyección de átomos y la relajación lateral, sin embargo predominaba el primero de los efectos, y formaban todavía una “adlayer”. Sistemas con 10 monocapas de Ni relajaban lateralmente y daban lugar a dislocaciones.

Para cuantificar la longitud de los enlaces se calcularon los espaciamentos medios entre planos (200) y (002) en función de la capa (plano (002)). En todos los casos, se obtuvo una adaptación estructural de los planos (200) y (020) entre los cristales de Ni y de Cu (crecimiento pseudomórfico). Esta adaptación hacía que un sistema inicialmente cúbico (fcc) evolucionase hacia uno tetragonal (fct,  $a = b \neq c$ ) en la interfase. Este efecto refleja la anisotropía de los procesos de relajación en las direcciones transversal y paralela a la interfase. También se analizaron la tensión y la deformación de la red en estos sistemas “cluster”/sustrato, observando que ambas magnitudes son proporcionales a lo largo de todo el sistema, y que tienen un máximo en valor absoluto en la capa de Ni contigua a la interfase. Sin embargo, a pesar de la deformación estructural, el volumen de la celda unitaria en Ni se mantiene constante.

Por otra parte, la energía potencial atómica media en una capa es una magnitud que se mantiene constante fuera de la interfase, y que apenas varía en ésta. Por tanto, esta magnitud cambia de una manera abrupta de un material a otro en la interfase. Este hecho indica que aunque las distancias atómicas modifican sus valores, siempre lo hacen intentando no modificar la energía potencial de los átomos. Finalmente, hemos estimado la energía de una interfase relajada de Ni/Cu(001) en  $0.030 \text{ eV}$ .

## 12.6. Sistemas Tricapa Ni/Cu/Ni(001) y Cu/Ni/Cu(001)

Iniciamos aquí el estudio de estructuras multicapa. En concreto estamos interesados en el análisis de las distancias atómicas en estructuras sándwich de Ni y Cu, estructuras que hoy en día son ampliamente investigadas<sup>311,332,333</sup> y, por tanto, de muy novedosas aplicaciones. En nuestro caso el conocimiento de sus propiedades es un paso previo para abordar el mezclado atómico producido en estos sistemas cuando son bombardeados. Recordemos que, en capítulos anteriores, habíamos discutido aspectos relativos al mezclado en multicapas de sólidos amorfos por medio de una técnica BCA, con la limitación que ello representa para describir el movimiento de baja energía. Con la técnica MD podemos tener en cuenta, tanto las propiedades cristalinas de los sólidos, como realizar una descripción más exacta del movimiento de baja energía.

La tensión es un factor inevitable en el crecimiento heteroepitaxial. Esta surge del desacoplo de red entre dos estructuras diferentes y da lugar a anisotropía magnetoelástica en sistemas magnéticos. Las capas de Ni crecidas epitaxialmente sobre Cu(001) tienen una constante de red expandida en planos (002) para adaptarse al sustrato de Cu<sup>276</sup>. Este efecto se corresponde con una contracción tetragonal en el espaciamiento de red perpendicular a la interfase, provocando de este modo una anisotropía perpendicular magnetoelástica (PMA)<sup>311</sup>. Los sistemas Ni/Cu(001) muestran este tipo de anisotropía sobre un amplio rango de espesores de la lámina de Ni (~10-100 Å). A la vista de estos resultados, en los sistemas tricapa Ni/Cu/Ni(001) y Cu/Ni/Cu(001) se produce un efecto adicional que es la modificación de la tensión, y por tanto de la deformación, como consecuencia de la capa añadida. En el primer sistema, el Ni experimenta una menor tensión, mientras que en el segundo la tensión se acentúa. Dado que el aspecto de la tensión es el más relevante en estos sistemas tricapa, dedicaremos los siguientes apartados a cuantificar las distancias promedios entre planos y las deformaciones que se producen.

Desde el punto de vista experimental, la dificultad de investigar sistemáticamente los efectos de la tensión, especialmente en las propiedades magnéticas, radica en que el desacoplo de red en sistemas epitaxiales es normalmente pequeño, y la tensión es muy sensible al espesor específico de la lámina y a las condiciones de crecimiento, sobre todo, en la región de crecimiento incoherente (interfase).

### 12.6.1. Detalles del Modelo

Al analizar los sistemas bicapa en los que Ni y Cu se generan con sus parámetros de red propios habíamos diferenciado dos tipos de interfase: la AA y la BA. Interfases Ni/Cu(001) de gran tamaño combinan estos dos tipos de interfase y relajan mediante dislocaciones. Para evitar la aparición de defectos, los sistemas analizados en esta sección se crearon variando gradualmente los parámetros de red en la interfase. Aunque estos sistemas se hallan inicialmente acoplados estructuralmente, no se encuentran en la situación de mínimo energético. Por un proceso de evolución dinámica cuya duración era de aproximadamente 15.6 *ps* se les relajó y se comprobó su estabilidad. Posteriormente, a estos sistemas se les llevó a la situación de mínimo energético y, por tanto, de equilibrio, mediante una técnica tipo gradiente conjugado. Se utilizaron condiciones de contorno libres, ya que, son las condiciones que permiten modelar mejor el comportamiento de estos sistemas.

En los sistemas tricapa y monocapa, a la hora de hacer representaciones, numeraremos las capas (planos (002)) de forma que a la capa situada en el centro del sistema le corresponderá el número 0. A las capas situadas hacia  $z$  crecientes se les asignará un número entero positivo, y a las capas situadas hacia  $z$  decrecientes un número entero negativo. La numeración de los sistemas bicapa será la que se indicó en el apartado 12.5.3.

A la hora de estudiar estos sistemas tricapa, nos interesará realizar un análisis de todos los aspectos relacionados con las deformaciones y tensiones que experimentan las zonas de la interfase. Empezaremos efectuando un estudio exhaustivo de un sistema Ni/Cu de dimensiones (16×16×(10/10)), y compararemos los resultados obtenidos en este sistema con los que se dan en las estructuras tricapa Ni/Cu/Ni(001) y Cu/Ni/Cu(001) de tamaño (14×14×(10/10/10)). También será interesante discutir los cambios que se producen en sistemas Cu/Ni/Cu(001) cuando se toman diferentes espesores para la capa central de Ni, así realizaremos también simulaciones de sistemas con 20 y 50 celdas de espesor.

### 12.6.2. Distancias Atómicas y Deformaciones

Discutimos en primer lugar los resultados obtenidos en un sistema Ni/Cu(001) de paredes libres, siendo el tamaño del Ni y del Cu (16×16×10) celdas. El estudio de esta interfase servirá de base para comparar sus resultados con los obtenidos en sistemas tricapa. En la Fig. 72a mostramos los espaciamentos  $s_{xy}$  y  $s_z$  para este sistema en función de la capa. Lo más característico de estas curvas es la

gran compresión transversal que experimenta el Ni por efecto de la interfase. Además es claramente distinguible el comportamiento de  $s_z$  en el Ni y en el Cu. En el primer material la distancia entre planos disminuye conforme nos acercamos a la interfase, y en el segundo es mínima en el centro del material. El comportamiento de  $s_{xy}$  es el opuesto, en Ni la separación entre los planos (002) y (020) aumenta conforme nos acercamos a la interfase, y en Cu es máxima en el centro.

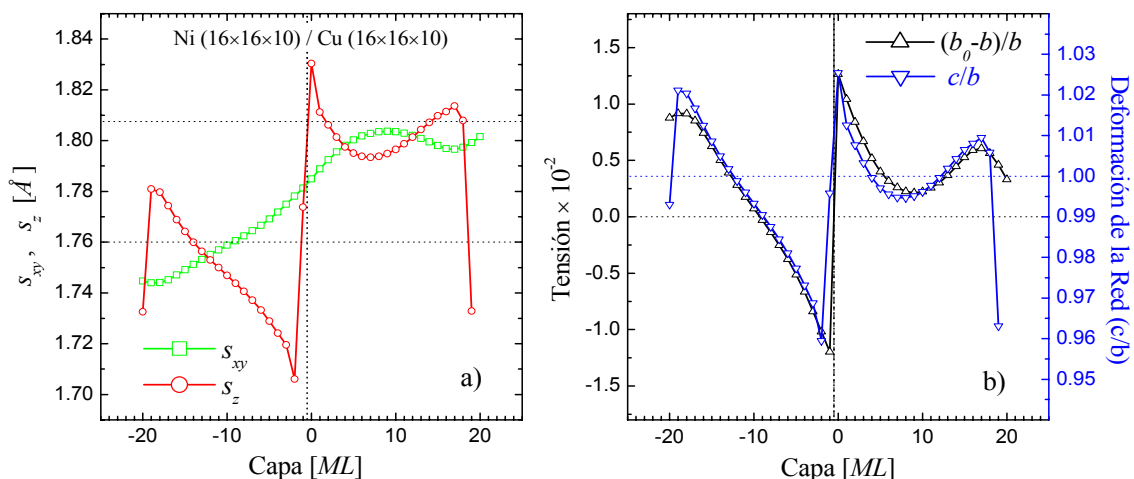


Fig. 72. Espaciamientos  $s_{xy}$  y  $s_z$  en un sistema Ni/Cu(001) de tamaño  $(16 \times 16 \times (10/10))$  a). Tensión y deformación de la red para el mismo sistema b). A trazo discontinuo, en horizontal, se muestran los valores ideales de las diferentes magnitudes y, en vertical, la posición de la interfase.

En la Fig. 72b mostramos la tensión, definida como  $(b_0 - b)/b$ , tal y como vimos en el apartado 12.5.4, y la razón de parámetros de red o deformación de la red  $(c/b)$ . Ambas curvas son aproximadamente proporcionales y tienen las mismas características encontradas en el parámetro  $s_z$ . En la Fig. 72 también mostramos mediante líneas horizontales a trazo discontinuo los valores ideales de las diferentes magnitudes. Además una línea vertical discontinua muestra la separación entre las capas de Ni y las capas de Cu. La deformación en Ni y en Cu es máxima en la interfase, pero en Ni se verifica que  $c < b$ , y en Cu que  $c > b$ . El Cu bastante más dúctil y maleable que el Ni absorbe en un menor número de monocapas las tensiones de la interfase, de ahí que el valor de la deformación en Cu se aproxime más al valor ideal.

En el comportamiento de los espaciamientos entre planos,  $s_{xy}$  y  $s_z$ , encontramos que compiten dos efectos; por un lado, los efectos relativos a la interfase y, por otro, los efectos asociados a las condiciones de contorno. Para analizar estos últimos simulamos dos cristales puros de Ni y Cu, cada uno de ellos con el tamaño total del cristal  $(16 \times 16 \times 20)$  celdas de paredes libres. En la Fig. 73a mostramos el espaciamiento  $s_{xy}$ , y en la Fig. 73b el espaciamiento  $s_z$  de la bicapa y de los cristales puros. Es interesante comprobar como a partir de la capa -10 en Ni y 10 en Cu los valores del sistema Ni/Cu coinciden con los de los sistemas puros de Ni y Cu. Por tanto, los efectos encontrados en estas zonas son los propios de un



crystal puro de Ni ó Cu con condiciones de contorno libres. El parámetro  $s_{xy}$  en el centro de los cristales puros se mantiene en torno al valor ideal, no así el parámetro  $s_z$  que experimenta una disminución respecto de éste. Lo más llamativo es comprobar la simetría de los efectos de la interfase en  $s_z$ , comparando los resultados de la bicapa con los valores obtenidos para los cristales puros relajados, y no con los valores ideales. Así la interfase provoca un aumento en el parámetro  $s_z$  en Cu del mismo orden que la disminución que produce en Ni, ambos relativos a los valores en cristales puros de paredes libres.

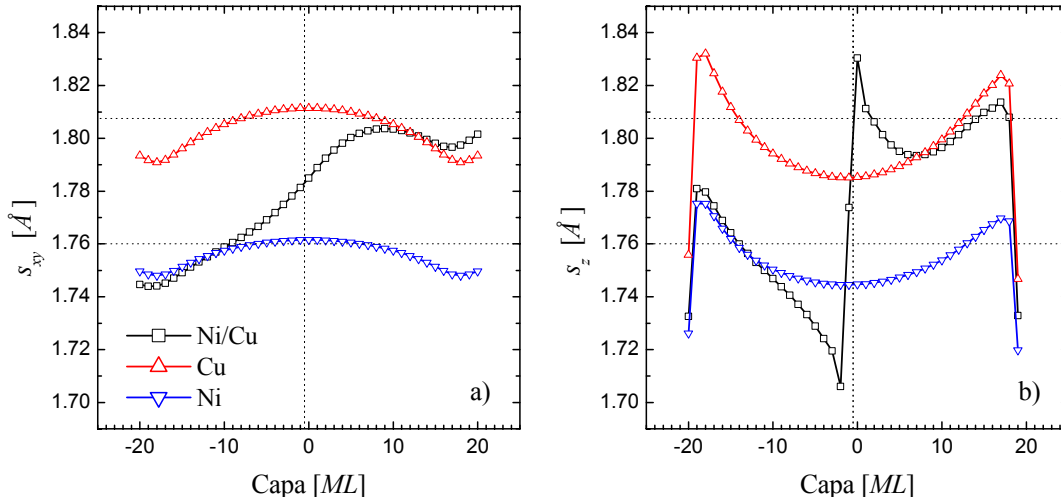


Fig. 73. Espaciamientos  $s_{xy}$  a) y  $s_z$  b) en un sistema Ni/Cu(001) de tamaño  $(16 \times 16 \times (10/10))$  y en un cristal de Ni  $(16 \times 16 \times 20)$  y de Cu  $(16 \times 16 \times 20)$ , todos de paredes libres.

En la Fig. 74 se observa el valor de la tensión y de la deformación de la red en cristales puros con condiciones de contorno libres. La tensión en el centro de los sistemas sí que se halla en torno al valor ideal de 0; sin embargo, por efecto de las condiciones de contorno la deformación se encuentra en torno a 0.99 debido a que los espaciamientos (002) son menores que los ideales. Comparando los resultados en el sistema Ni/Cu con los de los cristales puros concluimos las características simétricas introducidas por la interfase en las dos magnitudes: tensión y deformación. La tensión en Cu aumenta (se hace positiva) y en Ni disminuye (se hace negativa) en el mismo orden; la red de Cu es tal que  $0.99c > b$  y la de Ni es tal que  $0.99c < b$ . Indiquemos que en las capas más alejadas de la interfase (por encima de la capa 10 y por debajo de la -10), el comportamiento de la tensión y de la deformación en los tres casos estudiados: Ni/Cu, Ni y Cu es el mismo. Ello muestra que los efectos de la interfase son allí despreciables comparados con los efectos superficiales o de las condiciones de contorno.

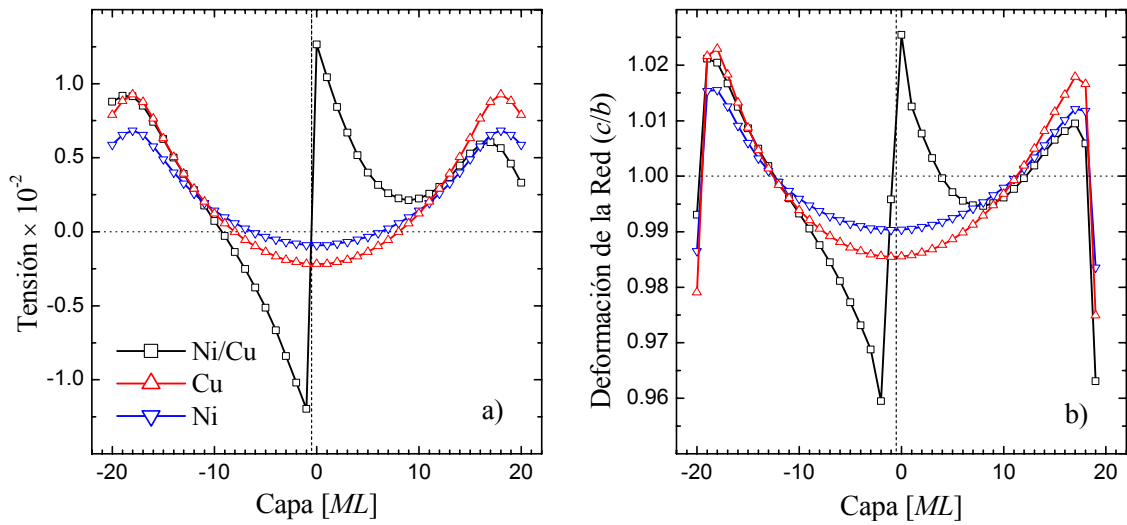


Fig. 74. Tensión a) y deformación de la red b) en un sistema Ni/Cu(001) de tamaño  $(16 \times 16 \times (10/10))$  y en un cristal de Ni  $(16 \times 16 \times 20)$  y de Cu del mismo tamaño, todos de paredes libres.

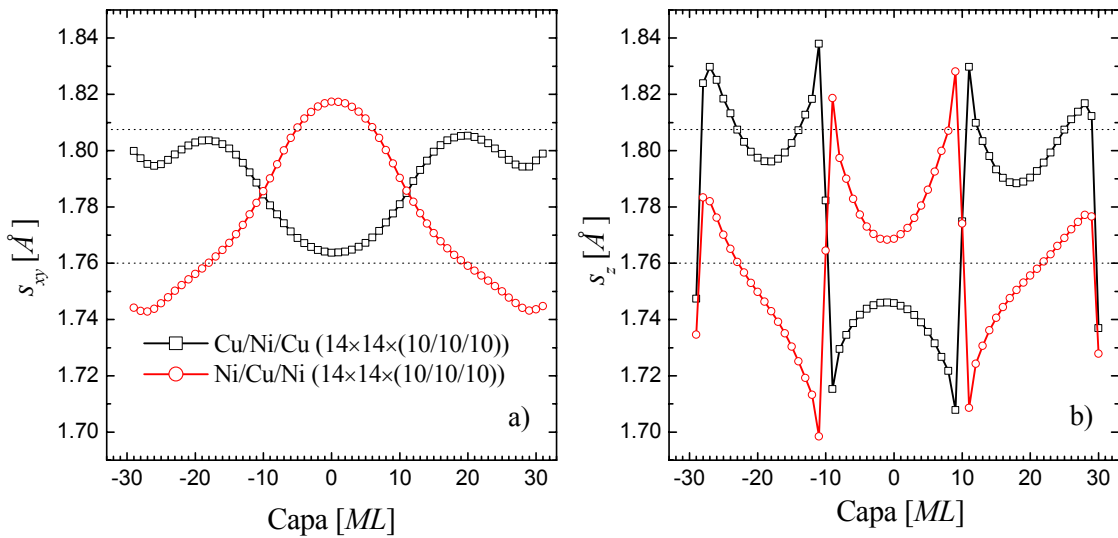


Fig. 75. Espaciamientos  $s_{xy}$  a) y  $s_z$  b) para los sistemas tricapa Ni/Cu/Ni(001) y Cu/Ni/Cu(001) de tamaño  $(14 \times 14 \times (10/10/10))$ .

Analizamos a continuación las características encontradas en los sistemas tricapa Ni/Cu/Ni(001) y Cu/Ni/Cu(001). Los espaciamientos atómicos  $s_{xy}$  y  $s_z$  se han representado en la Fig. 75. El comportamiento de  $s_{xy}$  y  $s_z$  en las capas externas, ya sean de Ni o de Cu, es el esperado en función de lo observado en sistemas bicapa (Fig. 72) para cada uno de estos materiales. En la lámina central el comportamiento de los espaciamientos entre planos es diferente. En la capa de Ni del sistema Cu/Ni/Cu, la separación  $s_{xy}$  tiene un valor mínimo en el centro de la capa, sin embargo, debido a la tensión que ejerce el Cu, el valor de este mínimo es mayor que el valor ideal en Ni y mayor que el valor mínimo que

se encuentra en una bicapa. En la capa de Cu del sistema Ni/Cu/Ni,  $s_{xy}$  muestra el comportamiento opuesto. En el centro de dicha capa la separación  $s_{xy}$  es máxima. Sin embargo, debido al efecto de las dos interfases este máximo está por encima del valor ideal del Cu, a diferencia de lo que ocurría en una bicapa. En el caso del Ni (sistema Cu/Ni/Cu),  $s_z$  tiene un máximo pronunciado en la parte central, máximo que se halla lejos de la separación ideal del Ni. Además si comparamos este comportamiento con el que presenta  $s_z$  en un cristal puro de Ni de paredes libres (Fig. 73), observamos que la tensión ejercida por las dos capas de Cu obliga a un cambio de concavidad en esta magnitud. En el caso del Cu (sistema Ni/Cu/Ni),  $s_z$  muestra un mínimo cuyo valor alcanza casi el valor ideal del Ni. Si se compara con el cristal de Cu puro de paredes libres (Fig. 73), vemos como en este caso no existe cambio de concavidad, pero sí que la compresión es mayor y, por tanto, que  $s_z$  se hace menor. La deformación que soportan los planos (002) en la capa central de Cu es mayor que la que sufren en la capa central de Ni, no en vano la constante elástica del Ni es mayor que la del Cu.

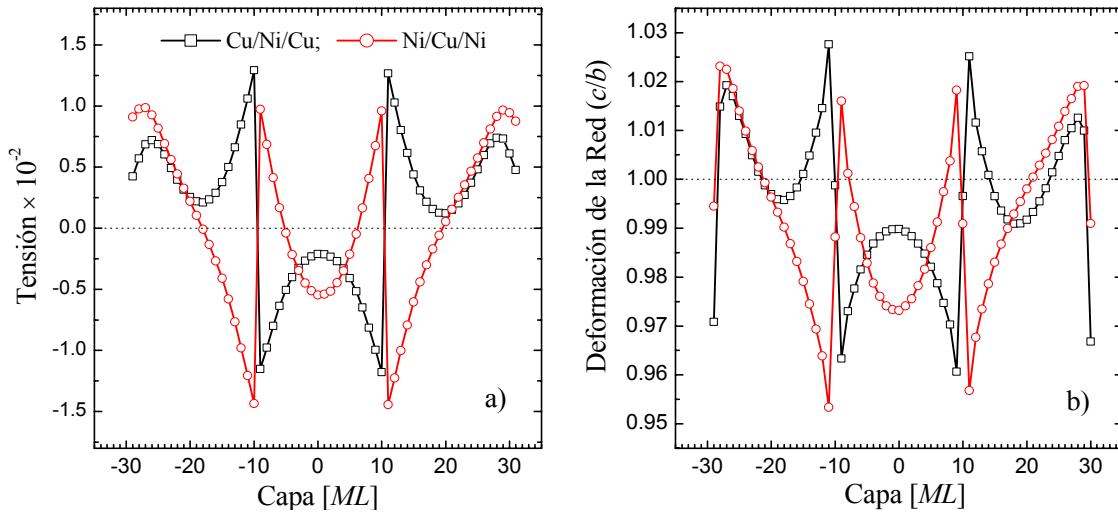


Fig. 76. Tensión a) y deformación de la red b) para los sistemas tricapa Ni/Cu/Ni(001) y Cu/Ni/Cu(001) de tamaño  $(14 \times 14 \times (10/10/10))$ .

En lo referente a la tensión y a la deformación de la red, en la Fig. 76 hemos representado estas dos magnitudes para los dos sistemas tricapa anteriores. En primer lugar, podemos comprobar nuevamente la relación de proporcionalidad que existe entre ambas magnitudes. En las capas externas de los sistemas tricapa se tiene el mismo comportamiento que en el sistema bicapa (Fig. 74). El comportamiento del Cu en la capa central de la estructura de Ni/Cu/Ni muestra un cambio de concavidad respecto al comportamiento del Ni en la estructura Cu/Ni/Cu. Los dos materiales soportan aproximadamente la máxima tensión en la interfase, pero mientras en el Cu es de compresión (positiva), en el Ni es de expansión (negativa). Como consecuencia de esta tensión, el Cu en la interfase sufre una

deformación tal que  $c > b$ , y el Ni experimenta la deformación inversa  $c < b$ . Otra dato interesante es que el Cu se halla bastante más tensionado que el Ni en el centro de la lámina intermedia, este hecho se traduce en que la capa de Cu se encuentra también deformada en esa zona ( $0.99c < b$ ). Recordemos que un cristal puro de paredes libres de tamaño muy similar al de los sistemas tricapa tenía una deformación inherente debido a las condiciones de contorno de  $0.99c \approx b$ , de ahí que podamos aseverar que la interfase produce una deformación significativa en el centro del Cu, y muy pequeña en el centro del Ni donde la deformación es de ese orden.

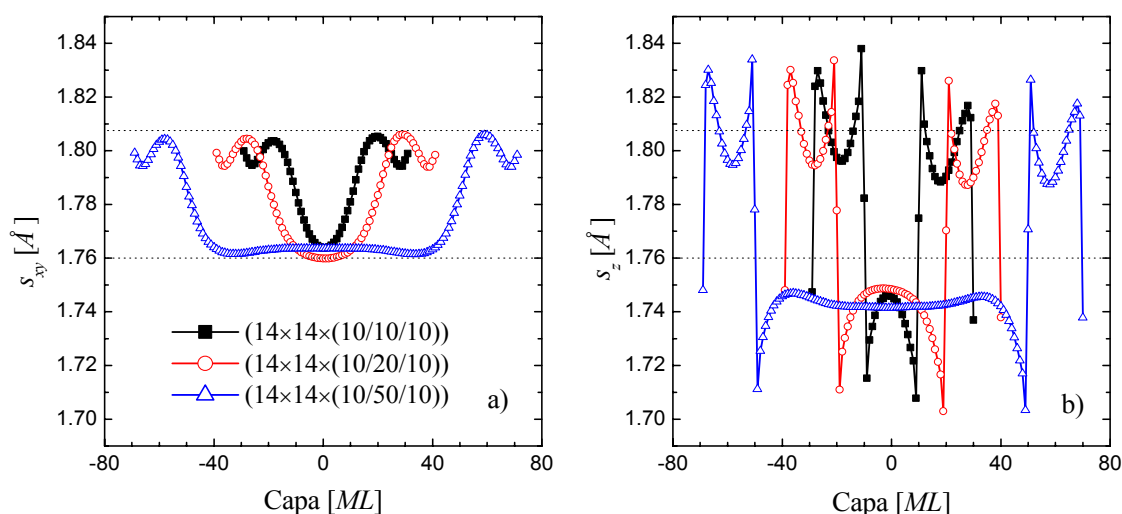


Fig. 77. Espacimientos  $s_{xy}$  a) y  $s_z$  b) para los sistemas tricapa Cu/Ni/Cu de tamaño  $(14 \times 14 \times (10/10/10))$ ,  $(14 \times 14 \times (10/20/10))$  y  $(14 \times 14 \times (10/50/10))$ .

Discutidos los efectos de expansión-compresión en la capa central de un sistema tricapa en función del tipo de material, quedaría por analizar como influye el tamaño de la capa central en los mismos. Así para el sistema tricapa Cu/Ni/Cu(001), sistema que ha sido y es objeto de un intenso estudio<sup>325,326,332</sup>, hemos investigado la evolución de las distancias entre planos variando el espesor de la capa de Ni. Los sistemas simulados de paredes libres tenían un tamaño de  $(14 \times 14 \times (10/10/10))$ ,  $(14 \times 14 \times (10/20/10))$  y  $(14 \times 14 \times (10/50/10))$  celdas. Los resultados de los espacimientos  $s_{xy}$  y  $s_z$  se muestran en la Fig. 77. En esta figura se constata como la influencia de la interfase es muy pequeña cuando nos alejamos más de 10 monocapas de ella, es decir, 5 celdas. Así, por encima de 20 monocapas (10 celdas) de espesor los efectos de las dos interfases se desacoplan y se hacen independientes entre sí. Para espesores superiores, como ocurre en los sistemas de 20 y 50 celdas de espesor, la zona central de las curvas de  $s_{xy}$  y  $s_z$  es plana. También se observa como en las interfases los espacimientos muestran el mismo comportamiento en los tres sistemas. En el cristal  $(14 \times 14 \times (10/50/10))$  la relajación en la zona central del Ni es tal que el espacimiento  $s_{xy}$  tiene un valor próximo al ideal, y el espacimiento  $s_z$  tiene un valor inferior al ideal. Se comprueba que estos valores son los mismos que se obtendrían para un

crystal puro de Ni de paredes libres de tamaño (14×14×50) relajado y minimizado en energía. De esta manera se demuestra que las interfases no tienen ninguna influencia en las posiciones atómicas alejadas de éstas.

### 12.6.3. Conclusiones

En estos apartados hemos realizado un análisis estructural a escala atómica de sistemas multicapas Ni/Cu. En la primera parte de este estudio comprobamos como en una interfase Ni/Cu(001) de paredes libres, la deformación que resulta de la unión de los dos materiales, y que no es debida a las condiciones de contorno, es aproximadamente simétrica en torno a la interfase. La asimetría que presenta esta magnitud es fruto, por tanto, del efecto de las condiciones de contorno.

En cuanto a la estructura de los sistemas tricapa Ni/Cu/Ni(001) y Cu/Ni/Cu(001), comprobamos que el comportamiento del Cu y del Ni en la capa intermedia es radicalmente diferente, ya que, las curvas de deformación del Cu muestran un cambio de concavidad referidas a las curvas del Ni. Tanto Ni como Cu presentan el máximo de la deformación en la interfase, en el caso del Ni de expansión y en el caso del Cu de compresión. Sin embargo, la deformación que experimenta el Ni en la zona central de la capa intermedia es despreciable en comparación con la del Cu.

Finalmente analizamos los cambios estructurales atribuibles al espesor de la capa central utilizando para ello el sistema Cu/Ni/Cu(001). El resultado más importante es que para espesores por encima de 20 celdas de red, la zona central de la capa intermedia se ve libre de los efectos de las dos interfases, y presenta deformaciones achacables únicamente a las condiciones de contorno.

## 12.7. Interfase Au/Cu(001): Desacoplo de Red Grande

En el capítulo anterior discutimos los efectos de acoplamiento estructural de dos sistemas Ni y Cu con un desacoplo de red pequeño, 2.6%. También tiene indudable interés el estudio del posible acoplamiento entre dos sistemas con una diferencia considerable en sus parámetros de red como el Au y el Cu<sup>333-335</sup>. El parámetro de red estable del Au es 4.078 Å y el del Cu 3.615 Å con lo cual se tiene un desacoplo del 12.8%. En primer lugar, nos centraremos en investigar las características estructurales de las interfases Au/Cu(001). Nos interesará probar si es estable el acoplamiento de los planos (020) y (200) entre los dos cristales, acoplamiento que encontramos en el caso de la interfase Ni/Cu(001) (crecimiento pseudomórfico), o si por el contrario la interfase degenera en una red de dislocaciones. Posteriormente, pasaremos a cuantificar las distancias atómicas promedio en la interfase. Por último, aplicaremos el mismo procedimiento que seguimos para el sistema Ni/Cu(001) para estimar la energía de la interfase relajada Au/Cu(001). El valor de esta energía es interesante para utilizarlo en modelos de simulación BCA con el fin de lograr mejores descripciones del sistema en los procesos de mezclado por bombardeo iónico<sup>336</sup>. Las aplicaciones tecnológicas de estos sistemas se hallan centradas en sus propiedades de conducción eléctrica, especialmente en circuitos integrados<sup>337</sup>, propiedades que se ven alteradas por la posible existencia de defectos en la red.

### 12.7.1. Detalles del Modelo

Dado que nuestro interés se halla centrado en los efectos de formación de la fase sólida, hemos tratado de evitar los procesos asociados a la cinética de crecimiento<sup>295</sup>. Para ello, los sistemas de partida son estructuras que se encuentran en estadios muy próximos a una situación de crecimiento epitaxial. El cristal de Au y el cristal de Cu se colocan uno sobre otro, de manera que mediante evolución dinámica pueden recuperar la estructura de crecimiento. Después de este proceso de relajación cuya duración es de 28.57 ps, se aplica la técnica del gradiente conjugado para llevar al sistema a la situación de mínimo energético.

En lo referente al tamaño de los sistemas analizados tenemos que el sustrato tenía en todos los casos (38×38×12) celdas unidad; los cristales colocados encima a modo de agregados (“clusters”) estaban formados por (10×10) celdas de tamaño superficial (paralela a la interfase), y de una, dos, cuatro

y diez monocapas de espesor. Tanto sustrato como “cluster” tenían estructura fcc. El tamaño de la celda unidad es de  $4.078 \text{ \AA}$  para los cristales de Au y de  $3.615 \text{ \AA}$  para los cristales de Cu. Todas las paredes del sistema eran libres, excepto la superficie  $(00\bar{1})$  del sustrato que no está en contacto con el “cluster”.

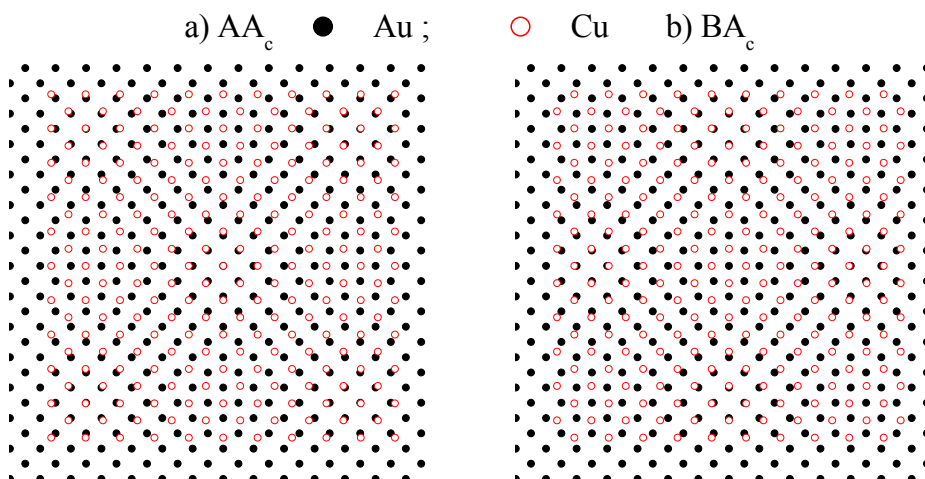


Fig. 78. Proyección  $xy$  de los átomos de los planos de Au (sustrato) y de Cu (“cluster”) contiguos a la interfase en dos de las disposiciones iniciales simuladas:  $AA_c$  a) y  $BA_c$  b).

Para contrastar la fiabilidad de los resultados obtenidos analizamos tres tipos diferentes de disposiciones atómicas de los átomos en la interfase. En la Fig. 78 hemos representado las proyecciones en el plano  $xy$  de los átomos de Cu, en este caso, formando el “cluster”, y de Au, constituyendo el sustrato, de las capas contiguas a la interfase para dos tipos de estas disposiciones. Una *primera disposición inicial* es aquella en la cual la proyección  $xy$  de los átomos de Au se solapan con los de Cu en el centro geométrico, además de en las cuatro esquinas. A esta disposición la llamaremos  $AA_c$  indicando que tenemos una estructura AA análoga a la simulada en Ni/Cu(001) en el centro. Una *segunda disposición* que hemos considerado es aquella en la que no existe solapamiento de los átomos en la parte central, y si en el centro de los lados que constituyen el contorno. A esta estructura la llamaremos  $BA_c$  haciendo referencia a que tenemos una estructura BA similar a la simulada en Ni/Cu(001) en el centro. Dado que la red del Au es bastante más grande que la del Cu existe una cuasiperiodicidad en las proyecciones atómicas en la interfase cada 8 celdas de Au ( $8 \times 4.078 = 32.624 \text{ \AA}$ ) y cada 9 de Cu ( $9 \times 3.615 = 32.535 \text{ \AA}$ ). Este hecho hace que para los tamaños superficiales de interfase utilizados encontremos repetidos los solapamientos de las proyecciones. Indiquemos que la separación inicial entre los cristales de Au y Cu fue la misma que se utilizó para el sistema Ni/Cu(001),  $2.16 \text{ \AA}$ . El valor de esta distancia no es determinante para los resultados obtenidos. El *tercer tipo de disposición* se logra variando gradualmente los parámetros de red de los dos cristales en los cuatro planos (002) más cercanos a la

interfase de “cluster” y sustrato. De esta manera, es posible pasar del parámetro de red del “cluster” al parámetro de red del sustrato sin discontinuidades. La proyección  $xy$  de los planos de la interfase de esta estructura es la misma que la de un cristal fcc. A esta disposición inicial la llamaremos interfase adaptada.

### 12.7.2. Proceso de Relajación

Analizamos, en primer lugar, los sistemas con agregados o “clusters” de Au. En concreto nos centraremos en los sistemas  $\text{Au}(10 \times 10 \times 5) / \text{Cu}(38 \times 38 \times 12)$  en sus dos tipos de interfase,  $\text{AA}_c$  y  $\text{BA}_c$ . La energía almacenada inicialmente en la interfase produce un incremento medio de la temperatura del sistema del orden de 10 K. En ninguno de los dos casos se observa la adaptación total de los planos (200) y (020) de los cristales de Au y Cu. Este hecho se halla motivado, por un lado, por la presencia en la misma interfase de zonas en las que se solapan los átomos en proyección  $xy$  y de zonas colocadas aproximadamente en una estructura fcc y, por otro, por la diferencia notable en los parámetros de red. En la Fig. 79 se observa la disposición final de los átomos tras el proceso de relajación y minimización energética para los tipos de interfase  $\text{AA}_c$  y  $\text{BA}_c$ . En dicha figura se comprueba como la adaptación se rompe por el casi solapamiento de los átomos de Au con los átomos de Cu. Así en la interfase  $\text{AA}_c$  queda definida una estructura de solapamiento en diagonal, y en la interfase  $\text{BA}_c$  ese solapamiento se produce a lo largo de una figura en forma de rombo. Por tanto, ambas estructuras relajan mediante el acoplamiento fcc de las zonas de interfase inicialmente no solapadas, y la aparición de redes de dislocaciones conectando las zonas de interfase solapadas. En las primeras el desplazamiento atómico es lateral, y en las segundas vertical.

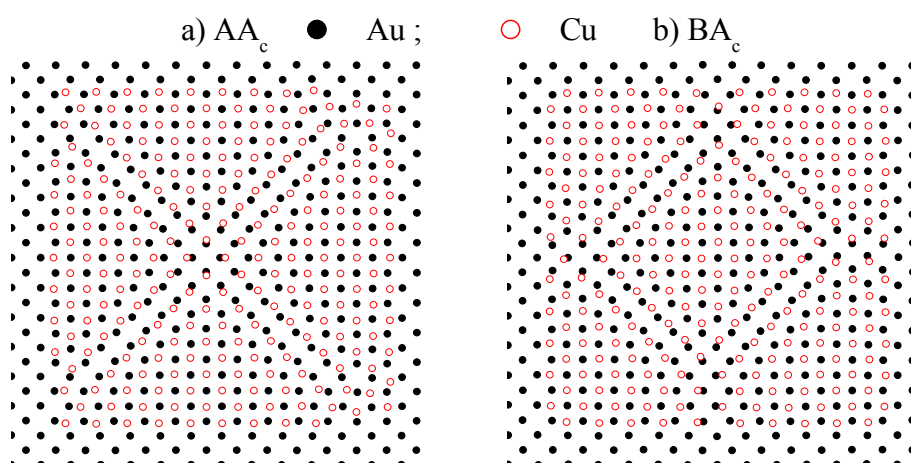


Fig. 79. Proyección  $xy$  de los planos de Au y Cu contiguos a la interfase de una estructura de 10 monocapas de Au sobre un sustrato de  $\text{Cu}(38 \times 38 \times 12)$  después del proceso de relajación en los tipos iniciales de interfase:  $\text{AA}_c$  a) y  $\text{BA}_c$  b).



La relajación estructural que sufren los sistemas de diferente número de monocapas de Au es análoga, con la excepción del sistema de una monocapa en el que la libertad con la que cuenta el Au le permite relajar lateralmente, de manera que no se observan los efectos de solapamiento de la Fig. 79. A pesar de que los átomos de Au son los más aptos para el movimiento debido a su menor número y a sus condiciones de contorno, sus desplazamientos no son mucho mayores que los de los átomos de Cu. Aparte de las propiedades inherentes del potencial, debemos tener presente la gran inercia que presentan, ya que, su masa atómica es aproximadamente tres veces la del Cu.

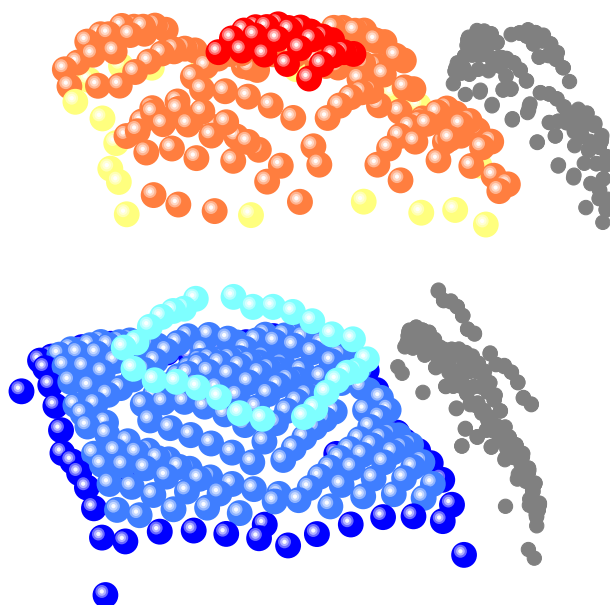


Fig. 80. Imagen 3D del sistema  $\text{Au}(10 \times 10 \times 1)/\text{Cu}(38 \times 38 \times 12)$  con interfase  $\text{BA}_c$  una vez relajado. En concreto se muestra una imagen de las dos monocapas de Au y una proyección  $yz$  de las mismas.

El desplazamiento vertical que experimentan los átomos de Au que se solapan en la interfase se puede observar claramente en el sistema de dos monocapas. Una imagen tridimensional de la relajación estructural sufrida por este sistema con interfase  $\text{BA}_c$  aparece en la Fig. 80. En esta figura se muestra una imagen de las dos monocapas de Au, junto con una proyección  $yz$  de las mismas para tener una mejor perspectiva del movimiento vertical de los átomos. Los átomos de Au del plano contiguo a la interfase cuya proyección  $xy$  prácticamente se solapa con la proyección  $xy$  de los átomos de Cu de la capa de la interfase se levantan para alejarse de éstos. Al tratarse de una interfase  $\text{BA}_c$ , la disposición de los átomos de Au que se mueven verticalmente tiene forma de rombo.

Debido a la gran diferencia que existe entre los parámetros de red del Au y del Cu no es posible mediante la tensión generada por contacto en la interfase comprimir lo suficiente el Au o expandir el Cu para enlazar los planos (200) y (020) de los dos cristales (crecimiento pseudomórfico). De esta manera el sistema relaja en la interfase mediante zonas acopladas junto con otras en las que los átomos se solapan en su proyección  $xy$ , y en las cuales es obligado una mayor separación vertical (dirección  $z$ ). En definitiva, en la interfase aparecen dislocaciones de desajuste relajando la tensión. Para un análisis más detallado del campo de tensiones en la interfase cuando aparecen dislocaciones de desajuste véase el trabajo de Yao et al.<sup>323</sup>.

Para asegurarnos de que el acoplamiento de los cristales no era posible realizamos la simulación del sistema con interfase adaptada. El sistema en concreto tenía de dimensiones  $(10 \times 10 \times 5) / (38 \times 38 \times 12)$  y contaba con todas las paredes libres salvo la superficie  $(00\bar{1})$  del Cu, que no se halla en contacto con el Au, que se dejó fija. Mediante la evolución dinámica intentamos constatar la estabilidad de esta estructura. El sistema se dejó evolucionar 4 veces más que el tiempo de relajación normal.

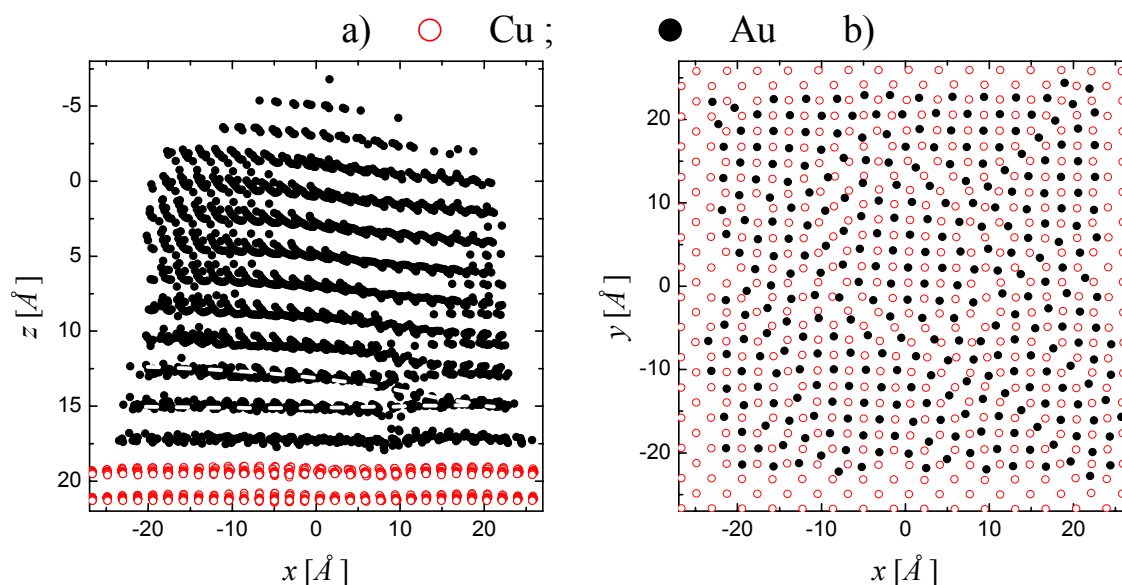


Fig. 81. Relajación sufrida por un sistema Au(10×10×5) /Cu(38×38×12) de interfase adaptada. Junto a una proyección  $xz$  del sistema a) se muestra la proyección  $xy$  de los planos de Au y de Cu contiguos a la interfase b).

En la Fig. 81a se observa la proyección  $xz$  del sistema relajado. Lo más llamativo en esta figura son las dos “adlayers” que aparecen y la dislocación en arista que se forma, y que se ha resaltado mediante una línea discontinua a trazo blanco. Si analizamos la disposición de los átomos en la interfase (véase en la Fig. 81b la proyección  $xy$  de los planos de Au y Cu contiguos a la interfase), observamos una combinación irregular de zonas acopladas, con estructura fcc, junto con otras zonas de estructura poco

definida. En definitiva, el acoplamiento inicial del sistema ha desaparecido, de manera que la energía almacenada en el mismo ha relajado mediante la formación de una serie de defectos como una dislocación en arista.

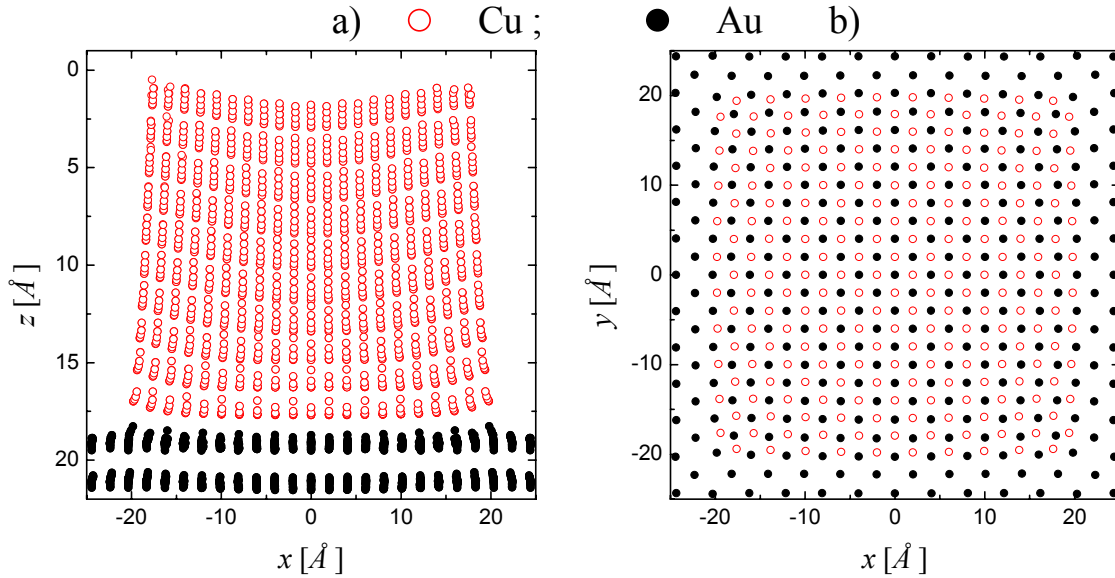


Fig. 82. Relajación estructural de un sistema Cu(10×10×5) /Au(38×38×12) de interfase adaptada. Junto a la proyección xz de los dos cristales a), mostramos la proyección xy de los átomos pertenecientes a los planos de Cu y de Au contiguos a la interfase b).

Analizamos a continuación los sistemas con agregados o “clusters” de Cu. Por este motivo, relajamos dinámicamente un sistema Cu(10×10×5) /Au(38×38×12) en el que la interfase inicial es de tipo adaptado. En la Fig. 82a mostramos la proyección xz de este sistema una vez relajado. En la figura se observa como los planos (020) de los dos cristales continúan enlazados a costa de curvar notablemente los planos (002), basta con observar la forma de la superficie del Cu. Esta curvatura hace que sea francamente difícil de distinguir unos planos (002) de otros. El acoplamiento fcc de los dos cristales se observa en la proyección xy de los planos de Au y Cu contiguos a la interfase (Fig. 82b). También se realizó la simulación de un sistema con el mismo tamaño, pero siendo inicialmente la interfase BA<sub>c</sub>. Por tanto, cada cristal se creó inicialmente con su propio parámetro de red. El resultado que se obtuvo tras relajar el sistema mostraba las mismas características. Este hecho confirma la posibilidad de obtener crecimiento pseudomórfico en nanoestructuras de Cu crecidas sobre Au(001) debido al carácter más deformable del Cu<sup>324</sup>. Hemos encontrado también este tipo de crecimiento en interfases adaptadas y BA<sub>c</sub> manteniendo el tamaño lateral del “cluster” de Cu e incrementando hasta 20 y 30 el número de monocapas de espesor. Sin embargo, aparecen dislocaciones de desajuste para espesores de 10 monocapas cuando el tamaño lateral del “cluster” se hace mayor (del orden de 15×15). En este caso,

dependiendo del tipo de interfase inicial, la situación final de la misma es distinta. Experimentalmente, crecimiento pseudomórfico se ha observado en láminas cuyo espesor es menor o igual que 10 monocapas<sup>338</sup>. En nuestro caso, el hecho de haber obtenido crecimiento pseudomórfico para espesores mayores se justifica porque hablamos de pequeños “clusters” y no de láminas.

### 12.7.3. Distancias Atómicas

Intentamos cuantificar a continuación cuál es el grado de acoplamiento de las distancias atómicas en la interfase Au/Cu(001). Para ello obtuvimos los espaciamientos promedio entre los planos (200),  $s_{xy}$ , y (002),  $s_z$ , en función de la capa (plano (002)) para los sistemas de una, dos, cuatro y diez monocapas de Au con interfase AA<sub>c</sub> y BA<sub>c</sub>. Estos espaciamientos se muestran en la Fig. 83. A cada capa se le asignó un número entero; a las capas de Cu le correspondieron los enteros positivos incluido el cero y a las de Au los negativos. Las líneas horizontales a trazo discontinuo representan los valores ideales de estas magnitudes en Cu, 1.81 Å, y en Au, 2.04 Å. Además una línea discontinua vertical dibujada en -0.5 representa la separación entre los dos materiales.

En los sistemas de 1 monocapa es notorio que tanto el Au como el Cu conservan sus distancias ideales; además se observa que coinciden los resultados obtenidos para los dos tipos de interfase AA<sub>c</sub> y BA<sub>c</sub>. En el sistema de 2 monocapas de interfase BA<sub>c</sub> se observa un ligero acoplamiento de las dos estructuras: en la zona del Au se produce un descenso sustancial en el parámetro  $s_{xy}$  motivado por la mejor disposición fcc en el centro de la interfase de los átomos. Al igual que ocurría para el sistema Ni/Cu(001), el descenso anterior va acompañado por un aumento del parámetro  $s_z$  relativo al valor ideal. Por su parte, en la zona del Cu observamos el efecto contrario,  $s_{xy}$  aumenta y  $s_z$  disminuye respecto del valor ideal. En el sistema de 2 monocapas de interfase AA<sub>c</sub>, en la zona del Au las diferencias entre  $s_{xy}$  y  $s_z$  y el valor ideal son menores, y en la región de Cu no existen; en este caso no se produce ningún acoplamiento. En el sistema de 4 monocapas en los dos tipos de interfase, el parámetro  $s_z$  tiene un pico en la región del Au, pico que se amortigua en unas pocas monocapas, de manera que en las capas superficiales esta magnitud recupera prácticamente su valor ideal. Estos valores más altos se acompañan de una ligera disminución en el parámetro  $s_{xy}$  respecto del valor ideal. El origen de este pico tiene que ver con la mayor facilidad que encuentra el sistema para relajar a lo largo de la dirección vertical y, por tanto, con los desplazamientos verticales que deben producirse como consecuencia del solapamiento en proyección  $xy$  de los átomos de Au y Cu de los dos planos de la interfase. Estos solapamientos afectan en mayor medida a la interfase BA<sub>c</sub>. En la zona del Cu apenas existen diferencias entre los parámetros  $s_{xy}$  y  $s_z$  y el valor ideal. En el caso de los sistemas de 10 monocapas, el pico es bastante más pequeño y se observa en los dos tipos de interfase. En las capas más alejadas de ésta, en la zona del Au, las diferencias

que se encuentran en los parámetros  $s_{xy}$  y  $s_z$  se deben principalmente a la relajación de un sistema de paredes libres más que al efecto de la interfase. En la zona del Cu, los valores de los parámetros  $s_{xy}$  y  $s_z$  son muy similares a los ideales. Es interesante notar como, en los sistemas de 10 monocapas, en el caso de la interfase  $AA_c$  son menores las diferencias entre los parámetros  $s_{xy}$  y  $s_z$  y el valor ideal. Por el contrario en los sistemas de 2 y 4 monocapas son menores las diferencias en el caso de la interfase  $BA_c$ . Este hecho se debe a que toda la relajación en el sistema de 10 monocapas es lateral, y en la disposición  $AA_c$  es más difícil relajar lateralmente el solapamiento en el centro de la interfase, lo que se traduce en una mayor compresión lateral ( $s_{xy}$  menor que en la disposición  $BA_c$ ), hecho que obliga a una mayor separación transversal ( $s_z$  mayor que en la interfase  $BA_c$ ).

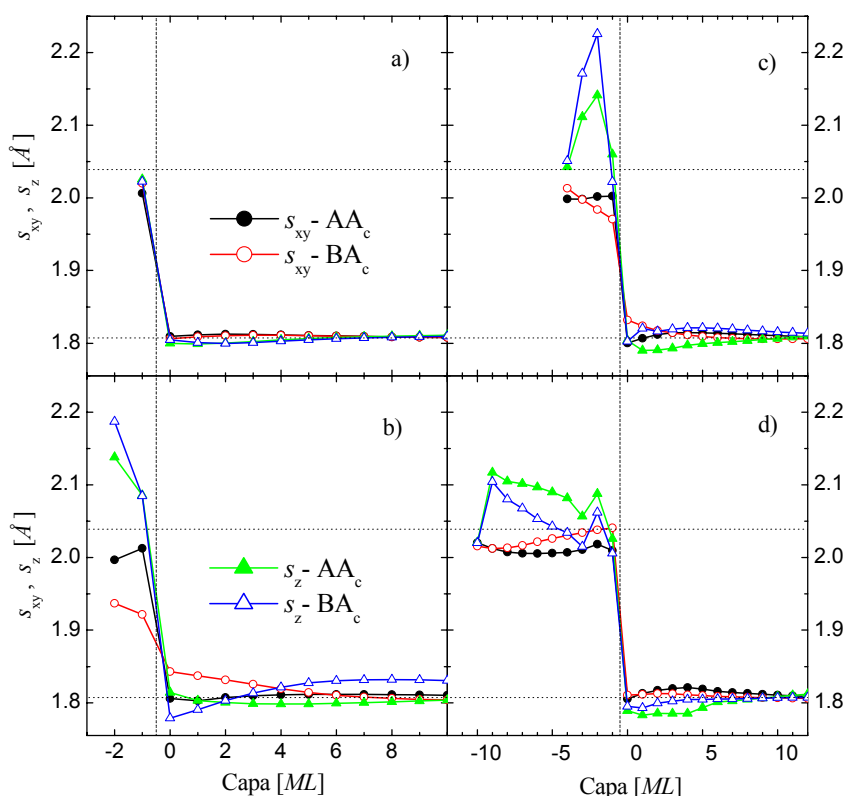


Fig. 83. Espaciamento (200),  $s_{xy}$ , y espaciamento (002),  $s_z$ , en función del número de la capa para los sistemas relajados con “cluster” de Au de (10×10) celdas de tamaño superficial y 1 a), 2 b), 4 c) y 10 d) monocapas de espesor sobre un sustrato de Cu de (38×38×12) celdas e interfases  $AA_c$  y  $BA_c$ .

La conclusión más importante que podemos sacar de los resultados anteriores es que cuantitativamente no se da ningún tipo de adaptación de las distancias atómicas en la interfase. La prueba definitiva de que no se produce ningún acoplamiento en la interfase la tenemos en el sistema  $Au(10 \times 10 \times 5) / Cu(38 \times 38 \times 12)$  creado inicialmente con interfase adaptada. La representación de los espaciamentos  $s_{xy}$  y  $s_z$  de este sistema después de sufrir el proceso de relajación y minimización

energética no difiere mucho de la encontrada en el sistema de diez monocapas de interfase  $BA_e$  ó  $AA_e$ . En la Fig. 84 mostramos los espaciamientos  $s_{xy}$  y  $s_z$  de este sistema. En esta figura se observa como la relajación de un sistema inicialmente con un tránsito gradual en las magnitudes  $s_{xy}$  y  $s_z$  da lugar a un sistema con una variación abrupta de ambas magnitudes en la interfase. Cálculos<sup>324</sup> de energía total por medio de primeros principios establecen que bajo compresión biaxial las direcciones de más difícil deformación en Au son precisamente la  $\langle 111 \rangle$  y la  $\langle 001 \rangle$ . Dada la dificultad del Au para comprimirse en la dirección  $[001]$  no es posible lograr un tránsito gradual en  $s_{xy}$ .

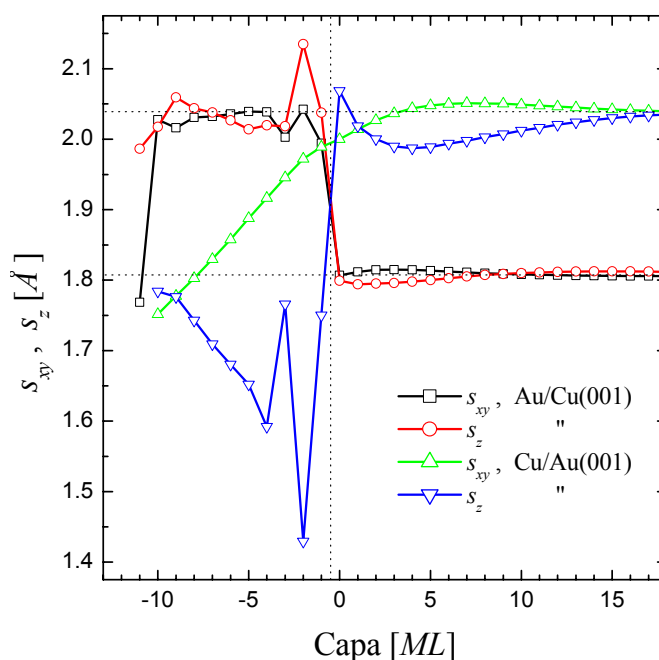


Fig. 84. Espaciamientos  $s_{xy}$  y  $s_z$  en dos sistemas de tamaño  $(10 \times 10 \times 5) / (38 \times 38 \times 12)$  creados inicialmente con interfase adaptada. Uno de ellos es un sistema Au/Cu(001) y el otro un sistema Cu/Au(001).

Analizamos, por último, el comportamiento de las distancias atómicas en sistemas con “clusters” de Cu. En la Fig. 84 aparecen representadas los espaciamientos  $s_{xy}$  y  $s_z$  correspondientes al sistema Cu( $10 \times 10 \times 5$ ) / Au( $38 \times 38 \times 12$ ) creado inicialmente con interfase adaptada. El parámetro  $s_{xy}$  muestra un cambio gradual en la interfase Cu/Au a diferencia de su comportamiento en la interfase Au/Cu en la que tenía un salto abrupto. Este hecho es un claro reflejo de la disposición estructural que encontramos en la Fig. 81 y en la Fig. 82. El parámetro  $s_z$  muestra un salto abrupto en la interfase de los dos sistemas siendo mayor en el caso del sistema Cu/Au, estructura en la cual se encuentra un acoplo gradual en  $s_{xy}$ . La oscilación que sufre  $s_z$  en la zona de interfase del Cu se debe al elevado salto que se produce en ésta. Este efecto acerca en exceso los átomos de la capa -2 a los átomos de la capa -1, alcanzándose una separación transversal promedio de  $s_z(-2) = 1.43 \text{ Å}$ . Ello obliga a que la capa -3 absorba este excesivo acercamiento aumentando su separación respecto de la capa -2 hasta un valor de  $s_z(-3) =$

1.77 Å próximo al ideal en Cu (1.81 Å). En la capa -4, disminuye nuevamente la separación hasta un valor de  $s_z(-4)=1.59$  Å como consecuencia del hecho de que  $s_{xy}$  se halla todavía lejos de la separación ideal en Cu. Señalemos también que la simulación del sistema Cu(10×10×5)/Au(38×38×12) de interfase BA<sub>c</sub> conduce a los mismos resultados en las distancias atómicas  $s_{xy}$  y  $s_z$ . Experimentalmente<sup>338</sup>, el espaciamiento entre la capa de arriba de Au y la primera capa de Cu es de 1.74 Å, en perfecto acuerdo con nuestros resultados. Además, el espaciamiento promedio medido<sup>338</sup> en las capas de Cu es de 1.45 Å indicando que el sustrato de Au induce una estructura de la lámina de Cu tipo bcc, fase metaestable energéticamente muy próxima a la fase fcc<sup>324,338</sup>. Este hecho podría explicar los valores tan pequeños obtenidos para  $s_z$  cerca de la interfase en nuestras simulaciones. Cálculos<sup>324</sup> de energía total por medio de primeros principios establecen que bajo expansión biaxial la dirección de más fácil deformación en Cu es la <001>. De esta manera, las deformaciones que se encuentran en la dirección [001] (variaciones en  $s_z$ ) permiten el enlace suave de las distancias atómicas en las direcciones perpendiculares ( $s_{xy}$ ).

También realizamos un análisis de la tensión y la deformación en ambos sistemas, Au/Cu y Cu/Au, encontrando que ambas magnitudes son proporcionales, al igual que ocurría en el sistema Ni/Cu (apartado 12.5.4). Debido a las dislocaciones de desajuste en el sistema Au/Cu tensión y deformación apenas se desvían de sus valores ideales de 0 y 1, respectivamente. El comportamiento en el sistema Cu/Au es muy similar al del sistema Ni/Cu, aunque con un Au menos tensionado y deformado.

#### 12.7.4. Energía de la Interfase

En primer lugar analizamos la energía potencial promedio de un átomo en una capa (plano (002)) en función del número asignado a la capa (Fig. 85) para los sistemas de 1, 2, 4 y 10 monocapas de Au con interfase AA<sub>c</sub> y BA<sub>c</sub>. La energía potencial media tiene un salto abrupto en la interfase, ya que, allí pasa del valor de bloque del Cu al valor de bloque del Au. Variaciones en esta magnitud relativas al valor ideal son debidas a cambios en las distancias atómicas (deformación elástica), en la estructura, o en el tipo de vecinos. En los planos contiguos a la interfase esta energía apenas varía significativamente respecto del valor ideal. Los cambios en estos planos son debidos a modificaciones en la estructura (energía de desajuste<sup>323</sup>) y a la presencia de dos tipos de especies atómicas, pero no a variaciones en las distancias atómicas como se comprobó en el apartado anterior 12.7.3. En la Fig. 85 se muestra como la energía potencial del Au aumenta al acercarse a la interfase. Por su parte, la energía del Cu también aumenta al acercarse a la interfase a diferencia de lo que ocurría en el sistema Ni/Cu(001). El único sistema en el que disminuye es en el sistema de 2 monocapas de Au de interfase BA<sub>c</sub>. Recordemos que ésta era la única estructura en la que encontramos un cierto grado de acoplamiento en la interfase. Por

tanto, parece evidente que esta disminución energética en la zona de la interfase del Cu se halla asociada a la adaptación gradual de los parámetros de red y, por tanto, a una variación de la energía elástica del sistema. El resto de características de estas curvas son equivalentes a las ya reseñadas para el sistema Ni/Cu(001) en el apartado 12.5.5.

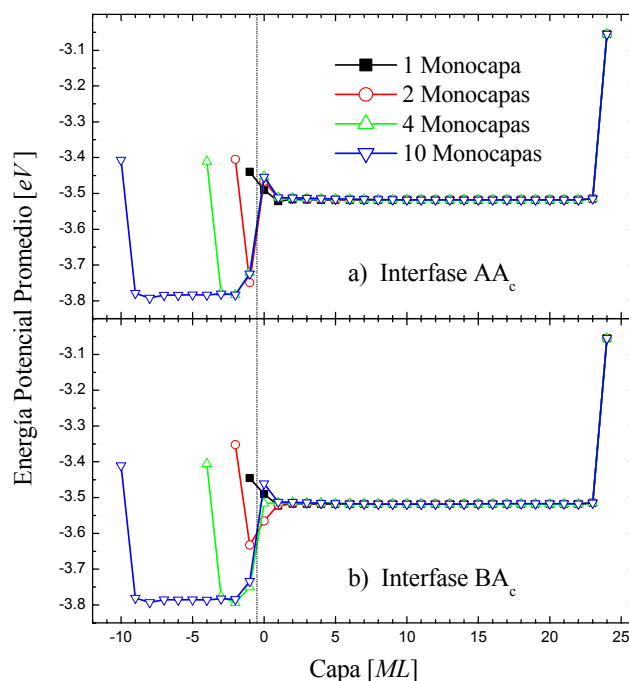


Fig. 85. Energía potencial promedio de un átomo en una capa (plano (002)) en función del número de la capa. Los resultados corresponden a sistemas relajados formados por un “cluster” de Au de tamaño de superficial  $(10 \times 10)$  y 1, 2, 4 y 10 monocapas sobre un sustrato de Cu  $(38 \times 38 \times 12)$  e interfaces  $AA_c$  y  $BA_c$ .

Nos centramos a continuación en la estimación de la energía de la interfase relajada Au/Cu(001). El procedimiento utilizado es el mismo que seguimos en el caso de la interfase Ni/Cu(001). Los cálculos se realizaron en un paralelepípedo centrado en los dos cristales y que excluía el contorno de estos para evitar efectos de borde. Con el fin de valorar los efectos de la estructura inicial del sistema realizamos los cálculos sobre los sistemas relajados Au  $(10 \times 10 \times 5)$  / Cu  $(38 \times 38 \times 12)$  de interfase inicial  $BA_c$ ,  $AA_c$  y adaptada. Obtuvimos un resultado adicional usando el sistema Cu  $(10 \times 10 \times 5)$  / Au  $(38 \times 38 \times 12)$  de interfase inicial adaptada. Recordamos que las energías de cohesión para el Au y para el Cu son  $E_{Au} = 3.789 \text{ eV}$  y  $E_{Cu} = 3.518 \text{ eV}$ , respectivamente.

En la Fig. 86a representamos la energía de interfase por capa,  $\Delta E_j/N_j$ , para los cuatro sistemas anteriores. Es curioso observar como en la interfase Cu/Au, que es una interfase estructuralmente acoplada, se produce una disminución considerable de la energía en las capas contiguas a la interfase tanto de Au como de Cu (energía de interfase por capa negativa). El acoplamiento, en este caso,



disminuye la energía de los átomos en la interfase respecto de su valor de bloque. Este efecto es, por tanto, consecuencia de la deformación elástica (energía de la tensión elástica<sup>323</sup>) además de cambios en el tipo de vecinos, ya que, la estructura se mantiene (crecimiento pseudomórfico). Por otra parte este acoplamiento da lugar a la acumulación de energía por deformación elástica en las capas de Cu contiguas a la capa de la interfase. En las curvas de energía de interfase por capa correspondientes al sistema Au/Cu se observa un comportamiento bastante irregular en la región del “cluster” debido fundamentalmente a la falta de acoplamiento de los dos cristales y, por tanto, a la relajación mediante defectos. En el sistema Au/Cu(001), la mayor contribución a la energía de la interfase proviene de las dos capas más cercanas a la misma (-1 en Au y 0 en Cu). En el sistema Cu/Au(001), también contribuyen y almacenan energía capas más alejadas.

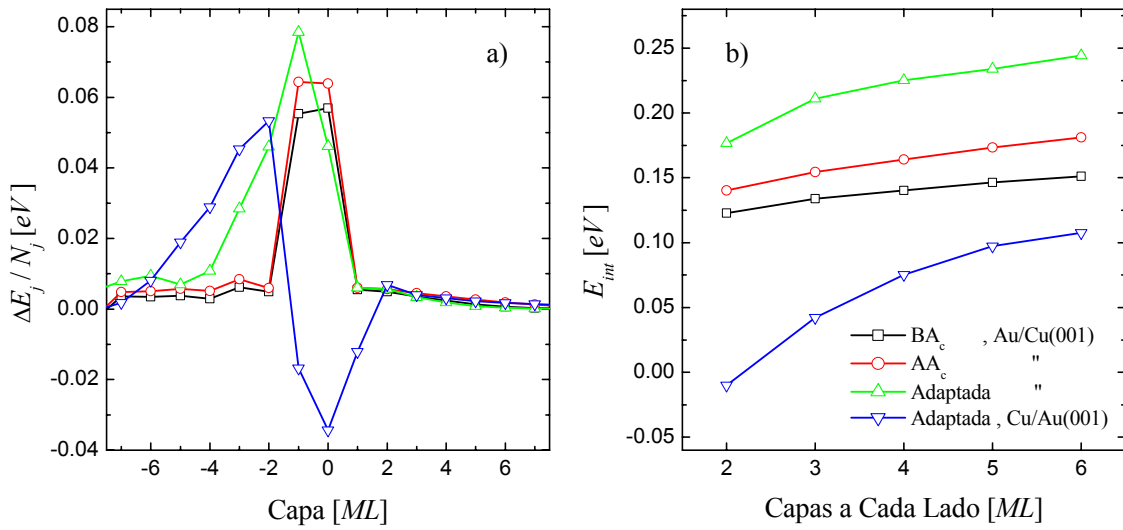


Fig. 86. Energía de interfase por capa,  $\Delta E_f/N_f$ , en función del número de la capa a), y valor de  $E_{int}$  en función del número de capas sumadas a cada lado de la interfase b) para los sistemas Au(10×10×5)/Cu(38×38×12) de interfase BA<sub>c</sub>, AA<sub>c</sub> y adaptada; y para el sistema Cu(10×10×5)/Au(38×38×12) de interfase adaptada.

La gráfica de  $E_{int}$  para los cuatro casos analizados anteriormente en función de las capas sumadas a cada lado de la interfase aparece en la Fig. 86b. En esta figura se muestra como el sumatorio de  $E_{int}$  converge cuando se suman los valores de  $\Delta E_f/N_f$  en 5 capas a cada lado de la interfase. El resultado para el sistema Au/Cu(001) con interfase adaptada, del orden de 0.23 eV, es quizás el más alejado de la realidad, ya que, la situación inicial es también la más alejada del estado final de convergencia de la interfase. Por otra parte, en los sistemas Au/Cu(001) con interfase AA<sub>c</sub> y BA<sub>c</sub> la suma converge a 0.17 y 0.15 eV, respectivamente. La diferencia encontrada en estos tres resultados es debida principalmente a la presencia de diferentes tipos de defectos en la interfase relajada de estos sistemas. Por lo que respecta al sistema Cu/Au(001) con interfase adaptada, el resultado de la suma es del orden de 0.10 eV. El hecho de que se halle muy próximo a los resultados de la interfase Au/Cu(001) confirma la

validez de los valores calculados para la energía de la interfase Au/Cu. En resumen, el valor de la energía de la interfase relajada para la nanoestructura Au/Cu(001) es del orden de  $0.15 \text{ eV}$  (aprox.  $0.32 \text{ Jm}^{-2}$ ), mínimo valor de los obtenidos. No hemos encontrado en la literatura datos relativos a energías de interfases Au/Cu relajadas, en el trabajo Ozolins et al.<sup>324</sup> se realiza un análisis energético de superredes.

### 12.7.5. Conclusiones

En estos apartados hemos analizado la estructura de interfases como la del sistema Au/Cu(001) con un gran desacoplo de red (12.8%). Hemos simulado dinámicamente sistemas “cluster”/sustrato muy próximos a un crecimiento epitaxial con el objeto de comprobar la estabilidad del acoplo lateral de red entre ambos cristales. Cuando el “cluster” es de Au y el sustrato de Cu, concluimos que no es posible dicho acoplamiento, y que el sistema relaja mediante dislocaciones. La tensión en la interfase no es suficiente para enlazar los planos (200) y (020) de ambos cristales y, por tanto, el crecimiento pseudomórfico no tiene lugar. Por el contrario, en el sistema con “cluster” de Cu y sustrato de Au, sí que encontramos un acoplo de los planos perpendiculares a la interfase a costa de deformar notablemente el cristal de Cu, en concreto de curvar notablemente los planos paralelos a la misma.

En la interfase Au/Cu(001) se produce un salto abrupto en los espaciamientos (200),  $s_{xy}$ , y (002),  $s_z$ , como corresponde a una interfase desacoplada. Por otra parte, en la interfase Cu/Au(001) la transición que experimenta  $s_{xy}$  en la interfase es gradual, ya que, se produce la conexión entre los planos (200) y (020) de los dos cristales. La transición en  $s_z$  es abrupta y refleja el cambio de tipo de material. No olvidemos que cada estructura debe verificar su propia ecuación de estado.

Finalmente, calculamos la energía potencial media de los átomos en cada capa. Cambios en esta energía relativos al valor ideal son debidos a cambios en la estructura, a la deformación elástica y a la presencia de diferentes tipos de átomos. Esta energía potencial media nos sirvió para estimar la energía de la interfase. El valor de esta energía para la interfase Au/Cu(001) relajada es aproximadamente de  $0.15 \text{ eV}$ .



### 13. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

La línea fundamental de investigación que ha guiado el desarrollo de esta tesis ha sido analizar una serie de procesos físicos que surgen del hecho de disponer de materiales de diferente composición. Una primera parte se dedicó a analizar efectos relacionados con *procesos de mezclado producidos durante el bombardeo iónico de sólidos amorfos*, y una segunda parte a la *descripción estructural de interfases cristalinas de dos materiales metálicos diferentes*.

Dentro de los objetivos que nos marcamos llegamos a concluir los siguientes resultados:

-En los procesos de recolocación atómica preferencial nuestras predicciones apuntan a una recolocación preferencial, esto es, a mayor profundidad, de la especie más ligera.

-En el bombardeo de multicapas de Fe/Ni, Fe/Zr y Fe/Al con un tamaño del orden del máximo de la profundidad de energía depositada, comprobamos que la velocidad de mezclado en las interfases próximas a la superficie se ordena de manera inversa a la densidad del segundo material. En las interfases más profundas la velocidad de mezclado se ordena con la energía depositada en la interfase. A alta dosis, la cantidad de material mezclado viene determinada por la densidad del segundo constituyente

y por la anchura de la distribución de energía depositada por el ion: densidades más pequeñas y distribuciones más profundas aumentan el mezclado.

-En el bombardeo de una interfase  $\text{Zr}(50\text{nm})/\text{Ni}$  con diferentes iones y energías, concluimos que la velocidad de mezclado es proporcional a la energía depositada en la interfase, tal y como predicen resultados analíticos. Sin embargo, para elevadas energías depositadas existen discrepancias entre los valores de la velocidad de mezclado obtenidos por simulación y los resultados experimentales. Estas discrepancias son debidas a que el modelo estático de cálculo de las secciones eficaces de recolocación tiene los defectos propios de la BCA para describir el movimiento atómico de baja energía, y a que tampoco considera efectos de cascadas densas en el material. Además, nuestro modelo de evolución dinámica no puede describir efectos de espigas térmicas, fruto de las cascadas densas. El flujo colisional de átomos en la interfase justifica en todos los casos el orden de magnitud de la velocidad de mezclado, siempre que no se produzcan variaciones significativas en la densidad de los componentes y, por tanto, de sus volúmenes atómicos efectivos. A escala molecular las discrepancias con resultados experimentales se justifican porque nuestro modelo predice un diferente número de átomos cruzando la interfase, y principalmente porque el rango medio de átomos recolocados es independiente de la energía depositada. Si se cambian de posición los dos materiales componentes de la bicapa, es decir, se bombardea  $\text{Ni}(50\text{nm})/\text{Zr}$ , se obtienen diferencias en el mezclado sólo para altas energías depositadas en la interfase, además estas diferencias dependen de la razón de masa del ion y de los componentes del blanco.

-En el análisis del modelo de simulación y su influencia en las predicciones de mezclado en una interfase  $\text{Zr}(50\text{nm})/\text{Ni}$ , comprobamos que todas las modificaciones físicamente plausibles establecen valores de la velocidad de mezclado muy parecidos, siendo la manera de escoger el recorrido entre colisiones el componente más determinante del modelo. Creamos un nuevo modelo en el que se modifica esta magnitud en átomos de baja energía de manera proporcional a la energía depositada en la interfase, y obtuvimos una mejora en las estimaciones de la velocidad de mezclado. Predecir valores de mezclado físicamente correctos supone ajustar tanto el número como el recorrido de los átomos desplazados en la interfase. La forma de lograrlo consiste en elegir apropiadamente las energías características del sólido y modificar adecuadamente el recorrido entre colisiones de los átomos de baja energía. Del ritmo de desplazamiento de la interfase con la dosis en sistemas bicapa extrajimos una serie de consecuencias sobre el sentido de movimiento de marcadores.

-En el análisis estructural de una interfase  $\text{Ni}/\text{Cu}(001)$  que cuenta con un desacoplo de red pequeño (2.6%) comprobamos que los planos perpendiculares a la interfase de los dos cristales se enlazan entre sí produciéndose el crecimiento pseudomórfico. En el proceso de relajación de

nanoestructuras “cluster”/substrato en condiciones desfavorables para el acoplamiento observamos, por una parte, que “clusters” formados por algunas monocapas de Ni eyectan átomos y crean una “adlayer” en direcciones  $\langle 110 \rangle$ , y por otra, que “clusters” formados por mayor número de monocapas (del orden de 10) relajan lateralmente generando dislocaciones. El acoplamiento de los cristales distorsiona los parámetros de red de manera que ésta pasa de ser cúbica a ser tetragonal. Este efecto refleja la anisotropía de la relajación en la dirección paralela y perpendicular a la interfase. Además, la variación gradual de los parámetros de red en capas paralelas va acompañada de una discontinuidad en la interfase del parámetro de red transversal. Otro aspecto reseñable es que el volumen de la celda unitaria se mantiene constante a lo largo del cristal de Ni. Por último, estimamos la energía de la interfase relajada Ni/Cu(001) en  $0.030 \text{ eV}$ .

-En el análisis estructural de sistemas tricapa Ni/Cu/Ni(001) y Cu/Ni/Cu(001) comprobamos como la deformación de la capa intermedia es diferente en ambos sistemas. Tanto el Ni como el Cu, en esta capa, presentan el máximo de su deformación en las interfases, si bien el Cu también transmite esa deformación a la zona central. Los efectos de las interfases dejan de ser constatables en la zona central de la capa intermedia para espesores de ésta por encima de 10 celdas de red.

-En el análisis estructural de una interfase Au/Cu(001) que cuenta con un gran desacoplo de red (12.8%), concluimos que no es posible el acoplamiento lateral de los cristales cuando el Au (cristal de parámetro de red mayor) se coloca a modo de “cluster” sobre el Cu. Por el contrario, el crecimiento pseudomórfico es posible cuando el “cluster” es de Cu y el sustrato de Au, si bien éste se logra a costa de curvar notablemente los planos de Cu paralelos a la interfase. Tanto en el caso del sistema Au/Cu como en el caso del sistema Cu/Au, el parámetro de red transversal experimenta un salto abrupto en la interfase. Los parámetros de red en planos paralelos varían de forma continua sólo en el caso del sistema Cu/Au. Por último, estimamos la energía de la interfase relajada Au/Cu(001) en  $0.15 \text{ eV}$ .

Acabamos esta tesis indicando las *líneas de investigación futuras* que serían la continuación natural de este trabajo.

En lo referente al estudio del mezclado de interfases quedaría pendiente por perfeccionar todavía más los modelos de simulación para aproximar mejor sus predicciones a los resultados experimentales. Especial énfasis se debe poner en el diseño de modelos sencillos, pero más exactos, del movimiento atómico de baja energía, que incluyan efectos de espigas térmicas, tan importantes en los procesos de recristalización de metales<sup>39</sup>. Además, los modelos de relajación deben tener en cuenta efectos de tensiones elásticas<sup>39</sup> y la variación de los volúmenes atómicos efectivos en función de la concentración<sup>259</sup>. Por otro lado, también se deberían implementar modelos de difusión que permitan

describir procesos térmicamente activados. Conforme la temperatura del blanco crece, los procesos difusivos se hacen importantes<sup>238</sup>, y además, se refuerzan y modifican a causa de la alta concentración de defectos puntuales producidos durante el bombardeo con iones. La difusión realzada por radiación, la segregación inducida por radiación y la segregación Gibbsiana en la superficie del blanco son los principales procesos de este tipo en el bombardeo de alta temperatura. La resolución de las ecuaciones de difusión por métodos numéricos<sup>263,340</sup> permite incorporar efectos dependientes de la temperatura en los procesos de mezclado de interfases. Otras técnicas como la cinética Monte Carlo<sup>341</sup> permiten abordar el estudio de los procesos de difusión en estructuras más complejas fruto de las necesidades tecnológicas en el campo de la Electrónica.

Existe otra manera más precisa de avanzar en la investigación del mezclado de interfases, y es por medio de la técnica de simulación de dinámica molecular. Esta técnica incluye de por sí las tres etapas en las que se divide el mezclado atómico por bombardeo iónico (colisional, relajación y térmica). En esta tesis hemos limitado nuestro estudio a la caracterización estructural de interfases. El paso siguiente sería analizar mediante esta técnica los procesos de mezclado en este tipo de sistemas<sup>342</sup>, utilizando potenciales adecuados (para Ni-Zr<sup>343</sup>). No obstante, debemos recordar que aunque el desarrollo de computadoras cada vez más rápidas es continuo, esta técnica cuenta todavía con bastantes limitaciones temporales, en especial, cuando se utiliza en el estudio de procesos de bombardeo. El uso del procesamiento en paralelo se ha constituido en una posible solución para este problema.

En el campo de la caracterización estructural y energética<sup>344</sup> de interfases desde el punto de vista teórico queda mucho trabajo por hacer. Se pueden realizar estudios variando la orientación cristalográfica del sustrato, se pueden considerar interfases de materiales con diferente estructura de red, se pueden analizar interfases de tipo no abrupto en las que sus componentes se mezclen, e incluso se puede profundizar en el tema de interfases formadas por distinto tipo de materiales: metálicos y covalentes. Además, siempre se puede lograr una mejor caracterización de estas estructuras usando condiciones de contorno más reales. Para ello se deben implementar nuevas colectividades estadísticas como son las de presión y temperatura constantes<sup>345</sup>. Finalmente, también se pueden mejorar las predicciones hechas por métodos clásicos utilizando potenciales de interacción tipo “tight-binding” que, aunque más lentos en simulaciones dinámicas, describan de manera más exacta los constituyentes de estos sistemas, e incluso también se puede recurrir a cálculos con primeros principios.

## **14. APÉNDICE**

### **14.1. Unión entre un Potencial de Muchos Cuerpos y un Potencial Binario**

Generalmente los potenciales de muchos cuerpos, como el potencial del EAM y el potencial de Ackland, son potenciales poco repulsivos a cortas distancias. Estas distancias se alcanzan en los procesos colisionales que tienen lugar durante el bombardeo iónico. Dado que estamos interesados en realizar simulaciones del bombardeo de una interfase metálica, para estudiar el mezclado de sus constituyentes, y en este proceso los átomos se aproximan a distancias tales que, el potencial de muchos cuerpos deja de describir adecuadamente las interacciones, debemos procurar, para estas distancias, reemplazar el potencial de muchos cuerpos por un potencial binario, más exacto en la descripción colisional. Este procedimiento es bastante común en trabajos de bombardeo<sup>120,132,271,346</sup>. Señalamos, a continuación, las líneas maestras para efectuar la sustitución de los dos tipos de potenciales de muchos cuerpos analizados en esta tesis por un potencial binario.



### 14.1.1. Unión del Potencial del EAM

La primera dificultad que surge a la hora de realizar el empalme es elegir la función para realizarlo. Una función capaz de asegurar la continuidad del potencial y de su derivada es la que proponemos a continuación:  $V_e(r_{ij}) = (b_1/r_{ij} + b_2 + b_3 r_{ij}) \exp(-c_{ij} r_{ij})$ , donde las constantes  $b_m$ , ( $m=1,2,3$ ) y  $c_{ij}$  son parámetros que se deben ajustar para cada combinación ( $i, j$ ) de especies atómicas. Esta función garantiza, además, que no se produce ningún cambio de concavidad en la función derivada, aspecto que confiere un carácter poco físico al comportamiento de la fuerza. Funciones de empalme ampliamente utilizadas en la literatura, tales como, un polinomio cúbico, la exponencial de un polinomio cúbico, la suma de cuatro exponenciales o incluso el uso de series de McLaurin, dan lugar a que la derivada de la función de empalme presente un cambio de concavidad en la zona de la unión.

El valor de la constante  $c_{ij}$  se obtiene como suma de los coeficientes  $z_3$  del potencial del EAM (véase apartado 2.2.1) correspondientes a las dos especies (Ni y Cu, Ni y Ni, etc.) a las que se refiere el potencial, esto es,  $c_{ij} = z_3(\text{especie } i) + z_3(\text{especie } j)$ . Esta elección permite que la unión con el potencial del átomo embebido sea suave, dado que ambas funciones tienen el mismo comportamiento exponencial. Si queremos unir, por un lado, un potencial binario y su derivada con la función de empalme a una determinada distancia, y por otro, el potencial del EAM y su derivada con la función de empalme a una distancia mayor, se necesitan cuatro parámetros para ajustar. En la función  $V_e$  anterior tenemos tres, que son los valores de las constantes  $b_m$ . El parámetro adicional será una constante  $b_4$  que sumaremos al potencial binario,  $V_{bin} + b_4$ . De esta manera, conseguimos un enlace más suave con este potencial. Las distancias a las que se realizan los empalmes se eligen también con la finalidad de conseguir una unión lo más suave posible tanto en el potencial como en la derivada.

A la distancia en la que se produce la unión de la función  $V_e(r_{ij})$  con el potencial del EAM de un átomo de la especie  $j$  y un átomo de la especie  $i$ , es obligado que la densidad que produce el átomo  $j$  en la posición del átomo  $i$ ,  $\phi_j(r_{ij})$ , sea tal que la función de embebimiento  $F_i(\phi_j)$  se halle en su zona constante ( $2F_i(\phi_j) = Cte_i$ ) para que la función de embebimiento no contribuya a la fuerza, y podamos unir directamente la derivada de la función de empalme,  $dV_e/dr_{ij}$ , con la derivada de la función repulsiva,  $dV_{ij}/dr_{ij}$ , del potencial del EAM. En lo que se refiere a los potenciales existen dos posibilidades, o bien unir la función de empalme,  $V_e(r_{ij})$ , con el término  $2F_i(\rho_i) + V_{ij}(r_{ij})$ , o bien unir  $V_e(r_{ij})$  sólo con el término repulsivo  $V_{ij}(r_{ij})$ , despreciando la contribución del embebimiento. Si optamos por la primera, el término de la función de embebimiento no es en absoluto problemático dado que es constante, ya que, la densidad que ve el átomo  $i$  en la red es:

$$[130] \quad \rho_i = \phi_j + \sum_{k (k \neq j)} \phi_k > \phi_j ,$$

de forma que  $2F_i(\rho_i)=2F_i(\phi_j)=Cte_i$ . Eso sí, con esta elección debemos tener presente que si  $n$  es el número de átomos vecinos del átomo  $i$  que se hallan en la zona donde actúa el potencial de unión,  $V_e$ , o el potencial binario,  $V_{bin}$ , y  $N_v-n$  el número de átomos que se encuentra en la zona del EAM,  $V_{ik}$ , ( $N_v$  es, por tanto, el número de vecinos), el valor de la energía del átomo  $i$  es:

$$[131] \quad E_i = \frac{1}{2} \left( \left( \sum^n V_{e \text{ o } bin} \right) - (n-1)Cte_i + \sum_k^{N_v-n} V_{ik} \right),$$

es decir, debemos sustraer  $n-1$  veces el valor de la constante debida a la función de embebimiento, puesto que la continuidad entre el potencial de muchos cuerpos y el de dos está asegurada sumándola una sola vez, hecho que se produce dentro de una función  $V_e$  ó  $bin$ .

### 14.1.2. Unión del Potencial de Ackland

Con objeto de analizar la unión entre el potencial de Ackland y un potencial binario discutimos, en primer lugar, el comportamiento del potencial de un dímero. En la Fig. 87 se compara el potencial entre dos átomos de Cu bajo los dos modelos expuestos en esta tesis: el de Foiles (EAM) y el de Ackland. En la gráfica se observa como el potencial tiene una parte repulsiva (pendiente negativa), y una parte atractiva (pendiente positiva), y como existe un mínimo energético que cambia de posición de un modelo respecto de otro. En la misma figura también mostramos los dos valores que componen la energía del dímero de Cu en el potencial de Ackland: la parte repulsiva  $V_{ij}(r_{ij})$ , y la parte debida a la función de embebimiento  $2F(\rho_i(r_{ij}))$ . Este último término es mucho menor que la parte repulsiva para distancias pequeñas, además de tener menor pendiente. Por este motivo, se puede unir sólo la parte repulsiva,  $V_{ij}$ , del potencial de Ackland y su derivada respecto de la distancia interatómica con un potencial binario y su derivada, respectivamente, olvidándonos de la influencia de la función de embebimiento. Es decir, aunque para pequeñas distancias entre átomos utilicemos el potencial binario y sigamos sumando a la energía y a la fuerza el término del embebimiento, éste es poco significativo frente al primero.

La función más idónea para realizar el empalme por razones idénticas a las esgrimidas para el potencial de Foiles es:  $V_e(r_{ij}) = (b_1/r_{ij}+b_2+b_3r_{ij}) \exp(-c_{ij}r_{ij})$ . En este caso, las constantes  $c_{ij}$  se pueden obtener ajustando el potencial repulsivo  $V_{ij}(r_{ij})$  a una función del tipo:  $A \exp(-c_{ij}r)$ , siendo  $A$  también otro parámetro ajustable, a las distancias en las que es válido el modelo del potencial de Ackland. Como en el caso del EAM, el potencial utilizado para pequeñas distancias atómicas, o altas energías, es un potencial

binario desplazado por una constante,  $V_{bin}+b_4$ , para conseguir una unión más suave con la función de empalme. Los puntos de unión se eligen también de forma que el empalme se realice de la manera más suave posible tanto para el potencial como para la derivada.

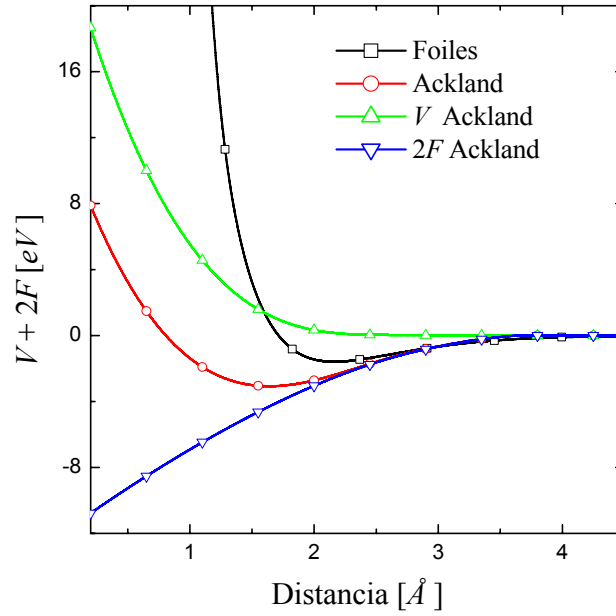


Fig. 87. Energía potencial de un dímero de Cu en función de la distancia entre átomos en el modelo de Ackland y en el modelo de Foiles (EAM). También se muestran los términos que componen la energía de un dímero,  $V$  y  $2F$ , en el potencial de Ackland.

## 14.2. Minimización $N$ -Dimensional

Los procedimientos de minimización de una función de varias variables se han convertido en esta tesis en una herramienta fundamental para obtener las posiciones atómicas de mínima energía potencial en sólidos cristalinos. A continuación, revisamos brevemente algunos de los métodos principales de minimización de una función de  $N$  variables<sup>347,348</sup>, en especial, los *métodos de establecimiento de direcciones* y los *métodos tipo gradiente conjugado*. Nuestro interés se halla centrado principalmente en estos últimos, ya que, a pesar de que precisan del conocimiento del gradiente de la función (a diferencia de los primeros), necesitan un menor almacenamiento (del orden de  $N$ , en los primeros es del orden de  $N^2$ ). No discutiremos los *métodos de métrica variable* o cuasi-Newton que también necesitan conocer el gradiente, pero que requieren un almacenamiento del orden de  $N^2$ .

### 14.2.1. Métodos de Establecimiento de Direcciones

Partiendo del hecho de que sabemos minimizar una función de una variable, podemos pensar en minimizar una función  $f$  de  $N$  variables en el espacio unidimensional partiendo de un punto inicial  $\mathbf{P}$ , a lo largo de la línea que define un vector  $\mathbf{n}$ , de manera que encontremos un escalar  $\lambda$ , tal que la función  $f(\mathbf{P} + \lambda\mathbf{n})$  sea mínima. Los métodos de establecimiento de direcciones utilizan secuencias de esas minimizaciones a lo largo de diferentes direcciones. Obviamente lo que se necesita es que partiendo de un conjunto de direcciones iniciales, existan una serie de reglas para actualizar esas direcciones conforme el método se aplica, de manera que se obtengan, o bien direcciones que nos lleven al mínimo por zonas en las que las curvas de nivel no tengan la forma de valles estrechos (véase en la Fig. 31 un ejemplo), o bien direcciones que no interfieran entre sí, es decir, con la propiedad especial de que la minimización a lo largo de una dirección no estropee la minimización a lo largo de la otra. Este concepto de direcciones sin interferencias da lugar a las llamadas *direcciones conjugadas*.

Tomemos un punto particular  $\mathbf{P}$  como el origen del sistema de coordenadas. Llamemos  $\mathbf{x}$  a un vector en este sistema de coordenadas. Entonces cualquier función  $f$  puede ser aproximada por su serie de Taylor:

$$[132] \quad f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{P}) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i}(\mathbf{P}) x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(\mathbf{P}) x_i x_j + \dots \approx c - \mathbf{b} \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}$$

donde  $c = f(\mathbf{P})$ ;  $\mathbf{b} = -\nabla f(\mathbf{P})$ ;  $[\mathbf{A}]_{ij} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(\mathbf{P})$ . La matriz  $\mathbf{A}$  cuyos componentes son las derivadas parciales segundas de la función  $f$  es la matriz Hessiana de la función  $f$  en  $\mathbf{P}$ .

En la aproximación [132], el gradiente de  $f$  se calcula como:

$$[133] \quad \nabla f = \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{b}$$

En el valor de  $\mathbf{x}$  que se obtiene resolviendo  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}$ , el gradiente se hace cero y la función estará en un extremo. Este hecho constituye la base de los métodos de *minimización cuasi-Newton o de métrica variable*.

Notemos primero que si minimizamos una función a lo largo de una dirección  $\mathbf{u}$ , entonces el gradiente de la función debe ser perpendicular a  $\mathbf{u}$  en el punto de la línea que define esa dirección donde la función es mínima; si no, habría todavía una derivada direccional distinta de cero a lo largo de  $\mathbf{u}$ , y no estaríamos en el mínimo. Recordemos que la derivada direccional en una dirección se obtiene como el producto escalar del gradiente de la función por el unitario de la dirección.

El cambio del gradiente a lo largo de alguna dirección  $\delta \mathbf{x}$  es tal que:

$$[134] \quad \delta(\nabla f) = \mathbf{A} \cdot (\delta \mathbf{x})$$

Supongamos que nos movemos a lo largo de alguna dirección  $\mathbf{u}$  a un mínimo, y ahora nos proponemos movernos a lo largo de una dirección  $\mathbf{v}$ . La condición de que el movimiento a lo largo de  $\mathbf{v}$  no estropee nuestra minimización a lo largo de  $\mathbf{u}$  es que el gradiente permanezca perpendicular a  $\mathbf{u}$ , es decir, que el cambio en el gradiente sea perpendicular a  $\mathbf{u}$ :

$$[135] \quad 0 = \mathbf{u} \cdot \delta(\nabla f) = \mathbf{u} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{v}$$

Cuando la ecuación [135] se cumple para dos vectores  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$ , se dice que son conjugados. Cuando la relación se cumple dos a dos para todos los miembros de un conjunto de vectores se dice que es un conjunto conjugado. Si se hacen sucesivas minimizaciones lineales a lo largo de un conjunto conjugado de direcciones, no se necesita rehacer la minimización a lo largo de ninguna de estas

direcciones, a menos que se estropee la minimización utilizando una dirección no conjugada de las anteriores.

Un éxito para un método de establecimiento de direcciones es obtener un conjunto de  $N$  direcciones linealmente independientes mutuamente conjugadas. Entonces, un proceso de  $N$  minimizaciones lineales nos llevaría a un mínimo de la forma cuadrática [132]. Para funciones  $f$  que no sean exactamente formas cuadráticas, no estaríamos exactamente en el mínimo, pero ciclos repetidos de  $N$  minimizaciones lineales convergerían cuadráticamente al mínimo.

Powell<sup>347</sup> fue el primero en descubrir un método de establecimiento de direcciones que producía  $N$  direcciones mutuamente conjugadas. El método funciona de la siguiente manera:

Inicializamos en primer lugar el conjunto de direcciones  $\mathbf{u}_i$  a los vectores base:  $\mathbf{u}_i = \mathbf{e}_i$  para  $i=1, \dots, N$ . A continuación se repite la siguiente secuencia de pasos hasta que la función deje de decrecer:

- 1°) Se almacena la posición de inicio  $\mathbf{P}_0$ .
- 2°) Para  $i=1, \dots, N$ , llevamos el punto  $\mathbf{P}_{i-1}$  al mínimo a lo largo de la dirección  $\mathbf{u}_i$  y llamamos a este punto  $\mathbf{P}_i$ .
- 3°) Para  $i=1, \dots, N-1$ , hacemos que  $\mathbf{u}_{i+1} \rightarrow \mathbf{u}_i$ .
- 4°) Hacemos que  $\mathbf{P}_N - \mathbf{P}_0 \rightarrow \mathbf{u}_N$ .
- 5°) Llevamos  $\mathbf{P}_N$  al mínimo a lo largo de la dirección  $\mathbf{u}_N$  y llamamos a este punto  $\mathbf{P}_0$ .

Powell, en 1964, mostró que para un forma casi cuadrática,  $k$  iteraciones del procedimiento básico anterior producen un conjunto de direcciones  $\mathbf{u}_i$  cuyos últimos  $k$  miembros son mutuamente conjugados. Por tanto,  $N$  iteraciones del procedimiento anterior que totalizan  $N(N+1)$  minimizaciones a lo largo de direcciones minimizarían exactamente una forma cuadrática.

Sin embargo, este algoritmo en la parte que tiende a descartar a  $\mathbf{u}_1$  en favor de  $\mathbf{P}_N - \mathbf{P}_0$  tiende a producir conjuntos de direcciones que se solapan y, por tanto, que son linealmente dependientes. Cuando esto ocurre el procedimiento encuentra un mínimo de la función sobre un subespacio del caso  $N$ -dimensional. Son distintos los métodos ideados para solucionar el problema<sup>347</sup>, aunque por su complejidad o elaboración no los reproduciremos.

## 14.2.2. Métodos Gradiente Conjugado

Consideramos ahora el caso en el que, además de conocer la función, conocemos también su gradiente. Un primer, aunque no muy buen algoritmo, que incorpora la información del gradiente, es el método de *descenso por la máxima pendiente*. Este método procede de la siguiente manera: Se empieza en el punto  $P_0$ . Tantas veces como sea necesario nos movemos desde el punto  $P_i$  hasta el punto  $P_{i+1}$  minimizando a lo largo de la línea que va desde  $P_i$  en la dirección de descenso del gradiente local  $-\nabla f(P_i)$ . El inconveniente de este método es que realiza muchos pequeños pasos cuando baja por valles largos y estrechos para llegar al fondo (mínimo), incluso si el valle tiene una forma cuadrática perfecta. En la Fig. 88 representamos la manera de proceder de este algoritmo en un valle de este tipo.

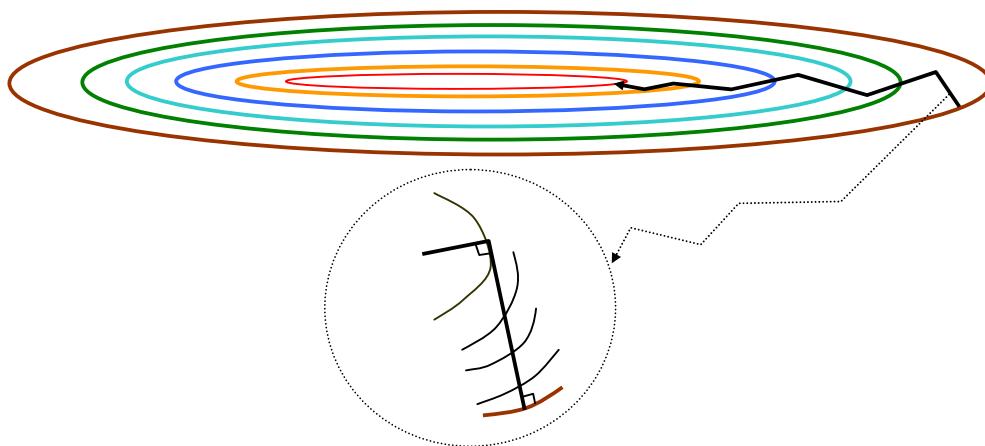


Fig. 88. Método de descenso por la máxima pendiente cuando las curvas de nivel forman un valle largo y estrecho. Este método es una estrategia poco eficiente en este caso, ya que, realiza muchos pasos para llegar al fondo del valle. A su lado representamos un paso aumentado: Éste empieza en la dirección del gradiente local, por tanto, se mueve en la dirección perpendicular a la curva de nivel, viaja en esa dirección hasta alcanzar un mínimo local que se encontrará en un punto donde la línea se hace paralela a la curva de nivel de la función.

De lo que llevamos analizado hasta ahora se concluye que, el método idóneo no es bajar por el gradiente, y sí por una dirección que se construya para ser conjugada del antiguo gradiente, y en la medida de lo posible para ser conjugada de todas las direcciones previas de bajada. Los métodos que logran esta construcción son los métodos gradiente conjugado.

El método del gradiente conjugado como técnica para resolver ecuaciones algebraicas lineales fue desarrollado por Hestenes y Stiefel<sup>316</sup> en 1952 y se basa en la minimización de la forma cuadrática:

$$[136] \quad F(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{b}) \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot (\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{b})$$

Si  $\mathbf{A}$  es una matriz definida positiva, el funcional anterior es cero y mínimo sólo para la solución del sistema de ecuaciones lineales  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}$ . Este formalismo puede ser aplicado al problema de minimizar una función aproximada por una forma cuadrática (ec. [132]).

Detallaremos a continuación los pasos fundamentales de un algoritmo tipo gradiente conjugado. Empezando con un vector inicial arbitrario  $\mathbf{g}_0$ , y haciendo  $\mathbf{h}_0 = \mathbf{g}_0$ , el método del gradiente conjugado construye dos secuencias de vectores a través de las ecuaciones de recurrencia:

$$[137] \quad \mathbf{g}_{i+1} = \mathbf{g}_i - \lambda_i \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_i \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

$$[138] \quad \mathbf{h}_{i+1} = \mathbf{g}_{i+1} + \gamma_i \mathbf{h}_i \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

Los vectores anteriores satisfacen las condiciones de ortogonalidad y de ser conjugados:

$$[139] \quad \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j = 0 \quad \mathbf{h}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_j = 0 \quad \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{h}_j = 0 \quad i \neq j$$

Los escalares  $\lambda_i$  y  $\gamma_i$  se obtienen por:

$$[140] \quad \lambda_i = \frac{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{h}_i}{\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_i} = \frac{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i}{\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_i}$$

$$[141] \quad \gamma_i = \frac{\mathbf{g}_{i+1} \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i}$$

Si conociésemos la matriz Hessiana  $\mathbf{A}$ , podríamos encontrar las direcciones conjugadas sucesivas  $\mathbf{h}_i$  a lo largo de las cuales minimizar la función. Después de  $N$  minimizaciones llegaríamos al mínimo de la forma cuadrática.

Dado que  $\mathbf{A}$  no se conoce, calculamos  $\mathbf{g}_{i+1}$  utilizando el gradiente:

$$[142] \quad \mathbf{g}_{i+1} = -\nabla f(\mathbf{P}_{i+1})$$

donde  $\mathbf{P}_{i+1}$  es el punto al que hemos llegado después de minimizar a lo largo de la dirección  $\mathbf{h}_i$ , esto es, encontrando un valor  $\lambda_i$  tal que  $f(\mathbf{P}_{i+1}) = f(\mathbf{P}_i + \lambda_i \mathbf{h}_i)$  sea mínima. De esta manera las ecuaciones [137] y [140] se sustituyen por la anterior [142]. Ésta es la versión Fletcher-Reeves del método del gradiente conjugado. Later, Polak y Ribière introdujeron una pequeña modificación, obtuvieron  $\gamma_i$  a partir de:

$$[143] \quad \gamma_i = \frac{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i}$$



Dado que la función no es exactamente una forma cuadrática, después de realizar  $N$  minimizaciones puede ser necesario realizar nuevas iteraciones para alcanzar el mínimo. Este último algoritmo tiene un mejor comportamiento en este proceso.

## 15. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.A. Peinador, I. Abril, J.J. Jiménez-Rodríguez, A. Gras-Martí, *Phys. Rev. B* **44**, 2061 (1991).
- [2] P. Sigmund, A. Oliva, G. Falcone, *Nucl. Instr. Meth.* **194**, 541 (1982).
- [3] J. Domínguez-Vázquez, *Cambios Estructurales y Topográficos Inducidos por Haces Iónicos. Modelos de Relajación* (Tesis), Dpto. de Física Aplicada III (Electricidad y Electrónica), Universidad Complutense de Madrid (1998).
- [4] A.M.C. Pérez-Martín, *Procesos de Extracción de Átomos de un Blanco Sólido. Dependencia Angular y Energética* (Tesis), Dpto. de Física Aplicada III (Electricidad y Electrónica), Universidad Complutense de Madrid (1989).
- [5] U. Littmark, *Nucl. Instr. Meth. B* **90**, 202 (1994).
- [6] D.W. Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer, Berlin, Heidelberg (1986).
- [7] W.R. Grove, *Trans. R. Proc.* **142**, 87 (1852).
- [8] W.D. Cussins, *Proc. Phys. Soc. B* **68**, 213 (1955).
- [9] W. Shockley, *U.S. Patent n.º* 2787, 564 (1957).
- [10] T. Alvager, N.J. Hansen, *Rev. Scient. Instrum.* **33**, 567 (1962).
- [11] H. Ryssel, I. Rude, *Ion Implantation*, John Wiley & Sons (1986).
- [12] M.J. Cooke, *Semiconductor Devices*, Prentice Hall (1990).

- [13] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383; **187**, 768 (1969).
- [14] P. Sigmund, *Sputtering by Particle Bombardment I, Topics Appl. Phys.*, vol. 47, pág. 9, ed. R. Behrisch, Springer, Berlin, Heidelberg (1981).
- [15] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott, *Mat.-Phys. Med. K. Dan. Vidensk. Selsk.* **33**, 14 (1963).
- [16] P. Sigmund, *Rev. Roum. Phys.* **17**, 823, 969, 1079 (1972).
- [17] D.K. Brice, *Ion Implantation Range and Energy Deposition Distributions, High Incident Ion Energies*, vol. 1, IFI/Plenum, New York (1975).
- [18] K.B. Winterbon, *Ion Implantation Range and Energy Deposition Distributions, Low Incident Ion Energies*, vol. 2, IFI/Plenum, New York (1975).
- [19] B.J. Alder, T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 2147 (1957).
- [20] M.M. Bredov, I.G. Lang, N.M. Okuneva, *Zh. Tech. Fiz.* **28**, 252 (1958) [*Sov. Phys.- Tech. Phys.* **3**, 228 (1958)].
- [21] M. Yoshida, *J. Phys. Soc. Japan* **16**, 44 (1961).
- [22] J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram, G.H. Vineyard, *Phys. Rev.* **120**, 1229 (1960).
- [23] G.H. Vineyard, *Computer Experiments with Lattice Models, Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects*, pág. 3, eds. P.C. Gehlen, J.R. Beeler, Jr., R.I. Jaffree, Plenum Press (1972).
- [24] M.T. Robinson, O.S. Oen, *Appl. Phys. Lett.* **2**, 30 (1963).
- [25] W. Möller, *NATO ASI Series E*, vol. 155, eds. R. Kelly, M.F. da Silva, Kuwler Academic Publishers (1989).
- [26] M.L. Roush, T.D. Andeadris, O.F. Goktepe, *Radiation Effects* **55**, 119 (1981).
- [27] M. Hautala, *Radiation Effects* **51**, 35 (1980).
- [28] *The National Technology Roadmap for Semiconductors*, Semiconductor Industry Association SIA (1994).
- [29] P. Singer, *Semiconductor International* (1995).
- [30] J.C. Jiménez-Sáez, A.H. Cachero, *IX Congreso de Diseño de Circuitos Integrados (DCIS'94)*, Maspalomas, nov. (1994).
- [31] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, T.M. Buck, G. Amsel, F. Eisen, *Thin Solid Films* **17**, 1 (1973).
- [32] L.C. Feldman, J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North Holland (1986).
- [33] H.W. Werner, R.P.H. Garten, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 221 (1984).
- [34] *Ion Implantation, Science and Technology*, ed. J.F. Ziegler, Academic Press Inc. (1984).
- [35] R.A. Baragiola, *Radiation Effects* **61**, 47 (1982).
- [36] M.W. Thomson, *Defects and Radiation Damage in Metals*, Cambridge University Press (1969).

- 
- [37] *Sputtering by Particle Bombardment I*, *Topics Appl. Phys.*, vol. 47, ed. R. Behrisch, Springer, Berlin, Heidelberg (1981).
- [38] *Sputtering by Particle Bombardment II*, *Topics Appl. Phys.*, vol. 52, ed. R. Behrisch, Springer, Berlin, Heidelberg (1981).
- [39] K. Nordlund, M. Ghaly, R.S. Averback, *J. Appl. Phys.* **83**, 1238 (1998).
- [40] W.E. King, R. Benedek, *J. Nucl. Mater.* **117**, 26 (1983).
- [41] V. Konoplev, A. Gras-Martí, *Philos. Mag.* **71**, 1265 (1995).
- [42] T. Díaz de la Rubia, R.S. Averback, H. Hsieh, *J. Mater. Res.* **4**, 579 (1989).
- [43] A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, *Vacuum* **39**, 701 (1989).
- [44] F. Seitz, J.S. Koehler, *Solid State Phys.* **2**, 351 (1956).
- [45] M.W. Guinan, J.H. Kinney, *J. Nucl. Mater.* **103-104**, 1319 (1981).
- [46] T. Díaz de la Rubia, M.W. Guinan, *Solid State Phen.* **27**, 1 (1992).
- [47] S. Matteson, J. Roth, M.A. Nicolet, *Radiation Effects* **42**, 217 (1979).
- [48] W. Huang, H.M. Urbasek, P. Sigmund, *Philos. Mag. A* **52**, 753 (1985).
- [49] P. Sigmund, *Appl. Phys. Lett.* **25**, 169 (1974).
- [50] R. Benedek, *J. Appl. Phys.* **52**, 5557 (1981).
- [51] T. Aruga, K. Nakata, S. Takamura, *Nucl. Instr. Meth. B* **33**, 748 (1988).
- [52] A. Tenenbaum, *Philos. Mag. A* **37**, 119 (1978).
- [53] A. Gras-Martí, P. Sigmund, *Nucl. Instr. Meth.* **180**, 211 (1981).
- [54] W.O. Hofer, U. Littmark, *Phys. Lett. A* **71**, 457 (1979).
- [55] U. Littmark, W.O. Hofer, *Nucl. Instr. Meth.* **168**, 329 (1980).
- [56] P. Sigmund, A. Gras-Martí, *Nucl. Instr. Meth.* **168**, 389 (1980).
- [57] P. Sigmund, A. Gras-Martí, *Nucl. Instr. Meth.* **182-183**, 25 (1981).
- [58] U. Littmark, W.O. Hofer, *Topics in Current Physics*, vol. 37, cap. 8, ed. H. Oechsner (1984).
- [59] I. Koponen, M. Hautala, *Nucl. Instr. Meth. B* **33**, 112 (1988).
- [60] A. Meftah, J.M. Constantini, M. Djebara, N. Khalfaoui, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, *Nucl. Instr. Meth.* **122**, 470 (1997).
- [61] R. Collins, *Radiation Effects* **37**, 13 (1978).
- [62] R. Collins, T. Marsh, J.J. Jiménez-Rodríguez, *Nucl. Instr. Meth.* **209**, 147 (1983).
- [63] P.K. Haff, Z.E. Switkowski, *J. Appl. Phys.* **48**, 3383 (1977).
- [64] S. Matteson, B.M. Paine, M.G. Grimaldi, G. Mezey, M.A. Nicolet, *Nucl. Instr. Meth.* **182-183**, 43 (1981).
- [65] R. Collins, T. Marsh, J.J. Jiménez-Rodríguez, *Nucl. Instr. Meth.* **230**, 809 (1984).
- [66] H.H. Andersen, *Nucl. Instr. Meth. B* **18**, 321 (1987).
- [67] S. Ishino, *Nucl. Mater.* **206**, 139 (1993).
-

- [68] H.L. Heinisch, *Nucl. Instr. Meth. B* **102**, 47 (1995).
- [69] M. Jaraiz, G.H. Gilmer, J.M. Poate, T.D. de la Rubia, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 409 (1996).
- [70] M. Jaraiz, L. Pelaz, E. Rubio, J. Barbolla, G.H. Gilmer, D.J. Eaglesham, H.J. Gossmann, J.M. Poate, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Materials Research Society, pág. 43, eds. N.E.B. Cowern, D.C. Jacobson, P.B. Griffin, P.A. Packan, R.P. Webb, Warrendale, Pensilvania (1998).
- [71] W.F. Egelhoff Jr., *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 350 (1984).
- [72] W.F. Egelhoff Jr., *Phys. Rev. B* **30**, 1052 (1984).
- [73] A. Chambers, D.C. Jackson, *Philos. Mag.* **31**, 1357 (1975).
- [74] S.A. Chambers, H.W. Chen, I.M. Vitomirov, S.B. Anderson, J. Weaver, *Phys. Rev. B* **33**, 8810 (1986).
- [75] J.W. Mattheus, J.L. Crawford, *Thin Solid Films* **5**, 187 (1970).
- [76] W.A. Jesser, D. Kulhmann-Wilsdorf, *Phys. Status Solidi* **19**, 95 (1967).
- [77] B.M. Axilrod, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943).
- [78] G. Molière, *Z. Naturforsch A* **2**, 133 (1947).
- [79] W.D. Wilson, L.G. Haggmark, J.P. Biersack, *Phys. Rev. B* **15**, 2458 (1977).
- [80] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids, The Stopping and Range of Ions in Matter*, vol. 1; ed. J.F. Ziegler, Pergamon, New York (1985).
- [81] M. Born, J.E. Mayer, *Z. Phys.* **75**, 1 (1932).
- [82] P.M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [83] J.E. Lennard, I. Jonnes, *Proc. R. Soc. London A* **106**, 441 (1924).
- [84] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988).
- [85] F.H. Stillinger, T.A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [86] M.S. Daw, M.I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1285 (1983).
- [87] M.S. Daw, M.I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
- [88] G.J. Ackland, G. Tichy, V. Vitek, M.W. Finnis, *Philos. Mag. A* **56**, 735 (1987).
- [89] I.M. Torrens, *Interatomic Potentials*, Academic, New York (1972).
- [90] O.B. Firsov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **33**, 696 (1957) [*Sov. Phys.-JETP* **6**, 534, (1958)].
- [91] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, *Mat.-Phys. Med. K. Dan. Vidensk. Selsk.* **36**, 10 (1968).
- [92] K. Günther, *Ann. Phys.* **14**, 296 (1964).
- [93] N. Bohr, *Mat.-Phys. Med. K. Dan. Vidensk. Selsk.* **18**, 8 (1948).
- [94] M.W. Finnis, J.E. Sinclair, *Philos. Mag. A* **50**, 45 (1984).
- [95] G.J. Ackland, M.W. Finnis, *Philos. Mag. A* **54**, 301 (1986).

- 
- [96] C.C. Matthai, D.J. Bacon, *Philos. Mag. A* **52**, 1 (1985).
- [97] W. Maysenholder, *Philos. Mag. A* **53**, 783 (1986).
- [98] J.M. Harder, D.J. Bacon, *Philos. Mag. A* **54**, 651 (1986).
- [99] G.J. Ackland, R. Thetford, *Philos. Mag. A* **56**, 15 (1987).
- [100] M.S. Daw, R.L. Hatcher, *Solid St. Commun.* **56**, 697 (1985).
- [101] M.S. Daw, M.I. Baskes, W.G. Wolfer, *Modelling Environmental Effects on Crack Initiation and Propagation*, The Metallurgical Society of AIME, Toronto, New York (1985).
- [102] C.C. Matthai, D.J. Bacon, *J. Nucl. Mater.* **125**, 138 (1984).
- [103] J.M. Harder, D.J. Bacon, *Philos. Mag. A* **58**, 165 (1988).
- [104] M.S. Daw, M.I. Baskes, C.L. Bisson, W.G. Wolfer, *Modelling Environmental Effects on Crack Growth Processes*, The Metallurgical Society of AIME, eds. R.H. Jones, W.W. Gerberich, Warrendale, PA (1986).
- [105] M.S. Daw, S.M. Foiles, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 1412 (1986).
- [106] M.S. Daw, S.M. Foiles, *Phys. Rev. B* **35**, 2128 (1986).
- [107] M.S. Daw, S.M. Foiles, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2756 (1987).
- [108] S.M. Foiles, *Surf. Sci.* **191**, 329 (1987).
- [109] F. Ercolessi, E. Tosatti, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 719 (1986).
- [110] M.J. Stott, E. Zaremba, *Phys. Rev. B* **22**, 1564 (1980).
- [111] S.M. Foiles, M.S. Daw, *J. Mater. Res.* **2**, 5 (1987).
- [112] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
- [113] E. Clementi, C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974).
- [114] A.D. McLean, R.S. McLean, *At. Data Nucl. Data Tables* **26**, 197 (1981).
- [115] S.P. Chen, A.F. Voter, D.J. Srolovitz, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1308 (1986).
- [116] P.C. Clapp, J.A. Rifkin, S. Charpenay, Z.Z. Yu, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, vol. 133, Materials Research Society Symposium, eds. C.C. Koch, N.S. Stoloff, C.T. Liu, A.I. Taub, MRS Pittsburgh, PA (1989).
- [117] S.M. Foiles, *Phys. Rev. B* **32**, 3409 (1985).
- [118] S.M. Foiles, *Phys. Rev. B* **32**, 7685 (1985).
- [119] H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante, *Phys. Rev. B* **29**, 2963 (1984).
- [120] M.H. Shapiro, T.H. Tombrello, *Nucl. Instr. Meth. B* **84**, 453 (1994).
- [121] F. Cyrot, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1235 (1968).
- [122] G.J. Ackland, M.W. Finnis, V. Vitek, *J. Phys. F* **18**, L153 (1988).
- [123] A.H. MacDonald, R. Taylor, *Can. J. Phys.* **62**, 796 (1984).
- [124] N. E. Christensen, V. Heine, *Phys. Rev. B* **32**, 6145 (1985).
- [125] A.J.E. Foreman, W.J. Phythian, C.A. English, *Philos. Mag. A* **66**, 671 (1992).
-

- [126] K. Maeda, V. Vitek, A.P. Sutton, *Acta Metall.* **30**, 2001 (1982).
- [127] G.J. Ackland, V. Vitek, *Phys. Rev. B* **41**, 10324 (1990).
- [128] R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson, K.K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Metals and Binary Alloys*, Wiley, New York (1963).
- [129] K. Terakura, T. Oguchi, T. Mohri, K. Watanabe, *Phys. Rev. B* **35**, 2169 (1987).
- [130] T. Mohri, K. Terakura, T. Oguchi, K. Watanabe, *Acta Metall.* **36**, 547 (1988).
- [131] F. Gao, D.J. Bacon, *Philos. Mag. A* **67**, 275 (1993).
- [132] G.J. Ackland, D.J. Bacon, A.F. Calder, T. Harry, *Philos. Mag. A* **75**, 713 (1997).
- [133] M.T. Robinson, *J. Nucl. Mater.* **216**, 1 (1994).
- [134] M.J. Caturla, T. Díaz de la Rubia, G.H. Guilmer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **316**, 141 (1994).
- [135] J. Lindhard, M. Scharff, *Phys. Rev.* **124**, 128 (1961).
- [136] R.S. Averback, *Nucl. Instr. Meth. B* **15**, 675 (1986).
- [137] P. Sigmund, *J. Appl. Phys.* **50**, 7261 (1979).
- [138] J.A. Peinador, I. Abril, J.J. Jiménez-Rodríguez, A. Gras-Martí, *Vacuum* **39**, 695 (1989).
- [139] G. Falcone, A. Oliva, *Appl. Phys. A* **33**, 175 (1984).
- [140] U. Littmark, *Nucl. Instr. Meth. B* **7-8**, 684 (1985).
- [141] J.A. Peinador, *Fenómenos de Mezclado e Implantación en Materiales Compuestos por Bombardeo Iónico* (Tesis), Dpto. de Física Aplicada III (Electricidad y Electrónica), Universidad Complutense de Madrid (1990).
- [142] M. Hou, Z.Y. Pan, *Nucl. Instr. Meth. B* **67**, 401 (1992).
- [143] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Mecánica*, Reverté (1965).
- [144] W. Eckstein, *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*, Springer, Berlin, Heidelberg (1991).
- [145] M.T. Robinson, I.M. Torrens, *Phys. Rev. B* **9**, 5008 (1974).
- [146] J.P. Biersack, L. Haggmark, *Nucl. Instr. Meth.* **174**, 257 (1980).
- [147] Q.K.K. Liu, J.P. Biersack, M. Posselt, *Nucl. Instr. Meth. B* **102**, 3 (1995).
- [148] W. Möller, W. Eckstein, *Nucl. Instr. Meth. B* **7-8**, 645 (1985).
- [149] S.J. Zinkle, B.N. Singh, *J. Nucl. Mater.* **199**, 173 (1993).
- [150] D.J. Bacon, T. Díaz de la Rubia, *Fundamentals of Radiation Damage*, eds. I.M. Robertson, R.S. Averback, D.K. Tappin, L.E. Rehn, North Holland (1994).
- [151] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
- [152] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [153] L.F. Shampine, M.K. Gordon, *Computer Solution of Ordinary Differential Equations. The Initial Value Problem*, W.H. Freeman, San Francisco (1975).

- [154] R.W. Hockney, J.W. Eastwood, *Computer Simulation using Particles*, Mc-Graw Hill, New-York (1981).
- [155] H. Gould, J. Tobochnik, *An Introduction to Computer Simulation Methods*, caps. 1-10, Addison-Wesley (1988).
- [156] H.J.C. Berendsen, W.F. van Gunsteren, *Molecular Dynamics Simulations of Statistical Mechanical Systems*, pág. 43, 97<sup>th</sup> Intl. School of Physics “Enrico Fermi”, eds. G. Ciccotti, W.G. Hoover, North Holland, Amsterdam (1985).
- [157] J.D. Beeman, *J. Comput. Phys.* **20**, 130 (1976).
- [158] A. Nordsieck, *Math. Comput.* **16**, 22 (1962).
- [159] R.P. Feynman, R.B. Leighton, J.P. Ryckaert, *The Feynman Lectures on Physics*, vol. 1, Addison-Wesley (1963).
- [160] D.E. Harrison Jr., W.L. Gay, H.M. Effron, *J. Math. Phys.* **10**, 1179 (1969).
- [161] R. Smith, D.E. Harrison Jr., *Computers in Physics* **3**, 68 (1989).
- [162] J. Domínguez-Vázquez, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, V. Konoplev, A. Gras-Martí, J. Castellà-Mayor, *Nucl. Instr. Meth. B* **96**, 646 (1995).
- [163] J. Domínguez-Vázquez, E.P. Andribet, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, *Radiation Effects* **142**, 497 (1997).
- [164] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon, Oxford (1987).
- [165] M.J. Caturla-Terol, *Implantación Iónica en Silicio: Simulación de Procesos de Amorfización y Recristalización* (Tesis), Dpto. de Física Teórica, Universidad de Valencia (1996).
- [166] R.J. Arsenault, J.R. Beeler Jr., D.M. Esterling, *Computer Simulations in Materials Science*, ASM International (1988).
- [167] J.R. Beeler Jr., M.F. Beeler, *Fundamentals Aspects of Radiation Damage in Metals*, pág. 28, CONF-751006-P1, National Technical Information Service, eds. M.T. Robinson, R.W. Young, Springfield, Virginia (1976).
- [168] R.C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Dover Publications, Inc. (1979).
- [169] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [170] R.H. Evans, *PhD Thesis*, Dept. of Electrical Engineering, North Carolina State University (1974).
- [171] R. Car, P. Blochl, E. Smargassi, *Mater. Sci. Forum* **83-84**, 433 (1992).
- [172] R. Ohno, R. Esfarjani, Y. Kawazoe, *Computational Material Science*, Springer, Berlin, Heidelberg (1999).
- [173] C. Moltényi, L. Colombo, L. Miglio, *J. Phys. Cond. Matt.* **6**, 5243 (1994).
- [174] P.S. Lomdahl, D.M. Beazley, S. Zhou, B.L. Holian, *Radiation Effects* **142**, 459 (1996).
- [175] M. Jaraiz, G.H. Gilmer, D.M. Stock, T. Díaz de la Rubia, *Nucl. Instr. Meth. B* **102**, 180 (1995).
- [176] M. Hou, Z.Y. Pan, *Nucl. Instr. Meth. B* **102**, 93 (1995).



- [177] R.P. Webb, D.E. Harrison Jr., M.M. Jakas, *Nucl. Instr. Meth. B* **15**, 1 (1986).
- [178] K. Gärtner, D. Stock, B. Weber, G. Betz, M. Hautala, G. Hobler, M. Hou, S. Sarite, W. Eckstein, J.J. Jiménez-Rodríguez, A.M.C. Pérez-Martín, E.P. Andribet, V. Konoplev, A. Gras-Martí, M. Posselt, M.H. Shapiro, T.A. Tombrello, H.M. Urbassek, H. Hensel, Y. Yamamura, W. Takeuchi, *Nucl. Instr. Meth. B* **102**, 183 (1995).
- [179] M. Hou, Z.Y. Pan, *Nucl. Instr. Meth. B* **90**, 468 (1994).
- [180] A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, *Nucl. Instr. Meth. B* **67**, 505 (1992).
- [181] J.J. Jiménez-Rodríguez, A.M.C. Pérez-Martín, J.A. Peinador, *Nucl. Instr. Meth. B* **67**, 504 (1992).
- [182] J.C. Jiménez-Sáez, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, J. Domínguez-Vázquez, *XXV Reunión Bienal de la R.S.E.F.*, Santiago de Compostela, sept. (1995).
- [183] J.C. Jiménez-Sáez, A.M.C. Pérez-Martín, J. Domínguez-Vázquez, J.J. Jiménez-Rodríguez, *9<sup>th</sup> International Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams*, San Sebastián, sept. (1995).
- [184] J.C. Jiménez-Sáez, A.M.C. Pérez-Martín, J. Domínguez-Vázquez, J.J. Jiménez-Rodríguez, *Surf. Coatings Technol.* **83**, 162 (1996).
- [185] J.C. Jiménez-Sáez, A.M.C. Pérez-Martín, J. Domínguez-Vázquez, J.J. Jiménez-Rodríguez, *XXVI Reunión Bienal R.S.E.F.*, Las Palmas de Gran Canaria, oct. (1997).
- [186] J.C. Jiménez-Sáez, A.M.C. Pérez-Martín, J. Domínguez-Vázquez, J.J. Jiménez-Rodríguez, *XXVII Reunión Bienal de la R.S.E.F.*, Valencia, sept. (1999).
- [187] J.C. Jiménez-Sáez, J. Domínguez-Vázquez, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, *18<sup>th</sup> International Conference on Atomic Collisions in Solids*, Odense, Dinamarca, agosto (1999).
- [188] A.M.C. Pérez-Martín, J. Domínguez-Vázquez, J.J. Jiménez-Rodríguez, A. Gras-Martí, *J. Phys. Condens. Matter A* **5**, 257 (1993).
- [189] J.B. Marion, *Dinámica Clásica de las Partículas y Sistemas*, pág. 342, Reverté (1986).
- [190] R. Lattès, *Quelques Méthodes de Résolution de Problèmes aux Limites de la Physique Mathématique*, Gordon & Breach, París (1967).
- [191] M.J.D. Powell, *Mathematical Programming* **12**, 241 (1977).
- [192] K.B. Winterbon, *Radiation Effects* **46**, 181 (1980).
- [193] R. Kelly, J.B. Sanders, *Nucl. Instr. Meth.* **132**, 335 (1976).
- [194] P. Sigmund, *J. Appl. Phys.* **50**, 7261 (1979).
- [195] Citado en: P. Sigmund, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 585 (1989).
- [196] B.M. Paine, *J. Appl. Phys.* **53**, 828 (1982).
- [197] B.M. Paine, M.A. Nicolet, *Nucl. Instr. Meth. B* **209-210**, 173 (1983).
- [198] Z.L. Whang, *Nucl. Instr. Meth. B* **2**, 784 (1984).

- [199] Z.L. Liao, J.W. Mayer, W.K. Brown, J.M. Poate, *J. Appl. Phys.* **49**, 5295 (1978).
- [200] G.W. Auner, Y.T. Cheng, M.H. Alkaisi, K.R. Padmanabhan, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 586 (1991).
- [201] O.F. Goktepe, T.D. Andreadis, M. Rosen, G.P. Mueller, M.L. Roush, *Nucl. Instr. Meth. B* **13**, 434 (1986).
- [202] V. Konoplev, A. Gras-Martí, *Phys. Rev. B* **46**, 13713 (1992).
- [203] W. Möller, W. Eckstein, *Nucl. Instr. Meth. B* **2**, 814 (1984).
- [204] P.S. Chou, N.M. Ghoniem, *Nucl. Instr. Meth. B* **28**, 175 (1987).
- [205] P. Sigmund, *Nucl. Instr. Meth. B* **34**, 15 (1988).
- [206] P. Sigmund, *Mat.-Phys. Med. K. Dan. Vidensk. Selsk.* **40**, 5 (1978).
- [207] J.A. Peinador, I. Abril, J.J. Jiménez-Rodríguez, A. Gras-Martí, *Phys. Rev. B* **44**, 2061 (1991).
- [208] V. Konoplev, J.J. Jiménez-Rodríguez, A. Gras-Martí, I. Abril, A.M.C. Pérez-Martín, M.J. Caturla, *J. Phys.: Condens. Matter.* **5**, A303 (1993).
- [209] R. Kelly, *Nucl. Instr. Meth.* **149**, 553 (1978).
- [210] P. Sigmund, L.G. Glazov, *Nucl. Instr. Meth. B* **164-165**, 453 (2000).
- [211] M.L. Roush, F. Davarya, O.F. Goktepe, T.D. Andreadis, *Nucl. Instr. Meth.* **209-210**, 67 (1983).
- [212] B.X. Liu, W.S. Lai, Q. Zhang, *Mat. Sci. Eng.* **29**, 1 (2000).
- [213] T. Pienkos, L. Gladyszewski, D. Chocyk, G. Gladyszewski, *Mat. Sci. Eng. A* **288**, 266 (2000).
- [214] A. Zalar, J. Jagielski, M. Mozetic, B. Pracek, P. Panjan, *Vacuum* **61**, 291 (2001).
- [215] L.E. Rehn, R.S. Averback, P.R. Okamoto, *Mater. Sci. Eng.* **69**, 1 (1985).
- [216] W.L. Johnson, Y.T. Cheng, M. van Rossum, M.A. Nicolet, *Nucl. Instr. Meth. B* **7-8**, 657 (1985).
- [217] J. Bottinger, K. Dyrbye, K. Pampus, R. Poulsen, *Philos. Mag. A* **59**, 569 (1989).
- [218] P. Borgesen, D.A. Lilienfeld, H.H. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1407 (1990).
- [219] K.M. Unruh, C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **30**, 4968 (1984).
- [220] M. Kopcewicz, J. Jagielski, T. Stobiecki, F. Stobiecki, G. Gawlik, *J. Appl. Phys.* **76**, 5232 (1994).
- [221] E.F. Wassermann, *Festkörperprobleme, Advances in Solid State Physics*, vol. 27, pág. 85, ed. P. Grosse, Vieweg, Braunschweig (1987).
- [222] L.I. Maissel, M.H. Francombe, *An Introduction to Thin Films*, pág. 210, Gordon and Breach, New York (1973).
- [223] P. Mazzoldi, G.W. Arnold, *Ion Beam Modification of Insulators*, cap. 15, Elsevier, Amsterdam (1987).
- [224] J.H. Kim, H.J. Kang, K.H. Chae, J.H. Song, J.J. Woo, C.N. Whang, H.K. Kim, D.W. Moon, *Nucl. Instr. Meth. B* **71**, 271 (1992).
- [225] J.H. Song, J.J. Woo, C.N. Whang, R.J. Smith, *Nucl. Instr. Meth. B* **59-60**, 554 (1991).
- [226] W. Möller, *Nucl. Instr. Meth. B* **15**, 688 (1986).
- [227] M. van Rossum, Y.T. Cheng, M.A. Nicolet, W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 610 (1985).

- [228] H.H. Andersen, *Appl. Phys.* **18**, 131 (1979).
- [229] P. Sigmund, A. Oliva, *Nucl. Instr. Meth. B* **82**, 269 (1993).
- [230] P. Sigmund, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 433 (1995).
- [231] I. Koponen, *Nucl. Instr. Meth. B* **61**, 394 (1991).
- [232] A.M. Mazzone, *Phys. Stat. Sol. B* **210**, 413 (1992).
- [233] K.H. Chae, J.M. Choi, S.M. Jung, J.H. Joo, J.K. Kim, H.J. Kang, C.N. Whang, *Nucl. Instr. Meth. B* **88**, 387 (1994).
- [234] J.C. Jiménez-Sáez, J. Domínguez-Vázquez, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, *7<sup>th</sup> European Vacuum Conference and 3<sup>rd</sup> European Topical Conference on Hard Coatings*, Madrid, sept. (2001).
- [235] J.C. Jiménez-Sáez, J. Domínguez-Vázquez, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, *Vacuum*, en prensa (2002).
- [236] L. Thomé, J. Jagielski, *Nucl. Instr. Meth. B* **106**, 65 (1995).
- [237] J. Jagielski, L. Thomé, T. Benkoulal, *Phys. Rev. B* **50**, 2815 (1994).
- [238] Y.T. Cheng, X.A. Zhao, T.W. Workmann, M.-A. Nichlet, W.L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **60**, 2615 (1986).
- [239] R.S. Averback, D. Peak, *Appl. Phys. A* **38**, 139 (1986).
- [240] A.A. Turkin, C. Abromeit, V. Naundorf, *J. Nucl. Mater.* **233-237**, 979 (1996).
- [241] M. Hautala, I. Koponen, J. Likonen, *Nucl. Instr. Meth. B* **115**, 493 (1996).
- [242] M. Erola, J. Keinonen, M. Hautala, M. Uhrmacher, *Nucl. Instr. Meth. B* **34**, 42 (1988).
- [243] J. Keinonen, M. Hautala, I. Koponen, M. Erola, *Phys. Rev. B* **41**, 9907 (1990).
- [244] L.E. Rehn, P.R. Okamoto, *Nucl. Instr. Meth. B* **39**, 104 (1989).
- [245] T. Díaz de la Rubia, R.S. Averback, R. Benedek, W.E. King, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1930 (1987).
- [246] B.M. Paine, R.S. Averback, *Nucl. Instr. Meth.* **7-8**, 666 (1985).
- [247] Y.T. Cheng, *Mater. Sci. Rep.* **5**, 45 (1990).
- [248] T.J. Colla, H. Gades, H.M. Urbassek, R.S. Averback, *Nucl. Instr. Meth. B* **153**, 361 (1999).
- [249] H.M. Urbassek, H. Gades, *Nucl. Instr. Meth. B* **115**, 485 (1996).
- [250] G. Carter, *Vacuum* **53**, 399 (1999).
- [251] V.G. Kapinos, D.J. Bacon, *Phys. Rev. B* **50**, 13194 (1994).
- [252] C.A. English, A.J.E. Foreman, W.J. Phytian, D.J. Bacon, M.L. Jenkins, *Mater. Sci. Forum* **97-99**, 1 (1992).
- [253] M.G. Le Boité, A. Traverse, L. Nénot, B. Pardo, J. Corno, *J. Mater. Res.* **3**, 1089 (1988).
- [254] K.H. Chae, J.H. Song, S.M. Jung, H.G. Jang, J.J. Woo, K. Jeong, C.N. Whang, Y.J. Oh, H.J. Jung, *J. Appl. Phys.* **73**, 4292 (1993).

- [255] G.S. Chang, S.M. Jung, J.H. Song, H.B. Kim, J.J. Woo, D.H. Byun, C.N. Whang, *Nucl. Instr. Meth. B* **121**, 244 (1997).
- [256] G.S. Chang, J.H. Son, T.G. Kim, K.H. Chae, C.N. Whang, J.I. Jeong, Y.P. Lee, *Thin Solids Films* **341**, 234 (1999).
- [257] J.H. Son, T.G. Kim, G.S. Chang, C.N. Whang, J.H. Song, K.H. Chae, *Current Appl. Phys.* **2** 117 (2002).
- [258] N. Andersen, P. Sigmund, *Mat.-Phys. Med. K. Dan. Vidensk. Selsk.* **39**, 3 (1974).
- [259] R. Badheka, M. Wadsworth, D.G. Armour, J.A. van den Berg, *Radiation Effects*, **130-131**, 513 (1994).
- [260] T. Bandwell, M.A. Nicolet, *J. Mater. Res.* **3**, 1072 (1988).
- [261] J.P. Biersack, W. Eckstein, *Appl. Phys. A* **34**, 73 (1984).
- [262] A. Schonborn, N. Hecking, E.H. TeKaat, *Nucl. Instr. Meth. B* **43**, 170 (1989).
- [263] S.H. Han, G.L. Kulcinski, J.R. Conrad, *Nucl. Instr. Meth. B* **45**, 701 (1990).
- [264] P. Sigmund, *Statistics of Charged-Particle Penetration, Interaction of Charged Particles with Solids and Surfaces*, NATO ASI Series, Serie B Physics, vol. 271, pág. 73, eds. A. Gras-Martí, H.M. Urbassek, N.R. Arista, F. Flores (1991).
- [265] M.T. Robinson, *Sputtering by Particle Bombardement*, cap. 3, ed. R. Behrisch, Springer, Berlin (1981).
- [266] J. Conrad, W. Bolse, K.P. Lieb, T. Weber, *Surf. Coatings Technol.* **74-75**, 941 (1995).
- [267] J.C. Jiménez-Sáez, J. Domínguez-Vázquez, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, aceptado para su presentación en *Trends in Nanotechnology 2002*, Santiago de Compostela, España, sept. (2002).
- [268] V. Konoplev, *Surface* **2**, 68 (1987).
- [269] G.J. Ackland, S.J. Wooding, D.J. Bacon, *Philos. Mag. A* **71**, 553 (1995).
- [270] F. Gao, D.J. Bacon, *Philos. Mag. A* **67**, 289 (1993).
- [271] G.J. Ackland, D.J. Bacon, A.F. Calder, T. Harry, *Philos. Mag. A* **75**, 713 (1997).
- [272] K. Nordlund, J. Tarus, J. Keinonen, M. Ghaly. R.S. Averback, *Nucl. Instr. Meth. B* **164-165**, 441 (2000).
- [273] J.A. Peinador, *Fenómenos de Mezclado e Implantación en Materiales Compuestos por Bombardeo Iónico* (Tesis), Dpto. de Física Aplicada III (Electricidad y Electrónica), Universidad Complutense de Madrid (1990).
- [274] R. Collins, J.J. Jiménez-Rodríguez, M. Wadsworth, R. Badheka, *J. Appl. Phys.* **64**, 1120 (1988).
- [275] J. Sillanpää, I. Koponen, *Nucl. Instr. Meth. B* **142**, 67 (1998).
- [276] W. Platow, U. Bovensiepen, P. Pouloupoulos, M. Farle, K. Baberschke, L. Hammer, S. Walter, S. Müller, K. Heinz, *Phys. Rev. B* **59**, 12 641 (1999).

- [277] W.F. Egelhoff Jr., *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 350 (1984).
- [278] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986).
- [279] S.S.P. Parkin, N. More, K.P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
- [280] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [281] A. Gupta, *Vacuum* **58**, 16 (2000).
- [282] G. Panaccione, F. Sirotti, E. Narducci, G. Rossi, *Phys. Rev. B* **55**, 389 (1997).
- [283] B. Heinrich, J.F. Cochran, D. Venus, K. Totland, D. Atlan, S. Govorkov, K. Myrtle, *J. Appl. Phys.* **79**, 4518 (1996).
- [284] J. Kudrnovsky, V. Drchal, I. Turek, M. Sob, P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **53**, 5125 (1996).
- [285] V.S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Kokko, A.F. Tatarchenko, K. Wildberger, *Phys. Rev. B* **57**, 15585 (1998).
- [286] A.M.N. Niklasson, I.A. Abrikosov, B. Johansson, *Phys. Rev. B* **58**, 3613 (1998-I).
- [287] P. Schieffer, M.-H. Tuilier, M.-C. Hanf, C. Krembel, G. Gewinner, D. Chandesris, H. Magnan, *Phys. Rev. B* **57**, 15507 (1998).
- [288] S. Blügel, *Appl. Phys. A.: Mater. Sci. Process.* **63**, 595 (1996), y referencias dentro.
- [289] M.J. Caturla, T. Díaz de la Rubia, G.H. Gilmer, *J. Appl. Phys.* **77**, 3121 (1995).
- [290] M. Spaczer, A. Caro, M. Victoria, *Phys. Rev. B* **52**, 7171 (1995).
- [291] B.W. Dodson, *Phys. Rev. B* **35**, 880 (1986).
- [292] M.S. Daw, *Surf. Sci.* **166**, L161 (1986); S.M. Foiles, *ibid.* **191**, L779 (1987).
- [293] M. El Azzaoui, M. Hou, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 6833 (1996).
- [294] M. Hou, M. El Azzaoui, *Surf. Sci.* **380**, 210 (1997).
- [295] H. Lei, Q. Hou, M. Hou, *Nucl. Instr. Meth. B* **164-165**, 537 (2000).
- [296] H.L. Lei, Q. Hou, M. Hou, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 8387 (2000).
- [297] Y. Xu, Z.Y. Pan, Y.X. Wang, *Modern Phys. Lett. B* **15**, 455 (2001).
- [298] J.C. Jiménez-Sáez, J. Domínguez-Vázquez, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, *19<sup>th</sup> International Conference on Atomic Collisions in Solids*, Paris, Francia, julio (2001).
- [299] J.C. Jiménez-Sáez, J. Domínguez-Vázquez, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, *Nucl. Instr. Meth. B*, en prensa (2002).
- [300] J.C. Jiménez-Sáez, J. Domínguez-Vázquez, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, enviado a publicar.
- [301] A.M.N. Niklasson, I.A. Abrikosov, B. Johansson, *Phys. Rev. B* **58**, 3613 (1998).

- [302] K. Wilson, J. Brake, A.F. Lee, R.M. Lambert, *Surf. Sci.* **387**, 257 (1997).
- [303] P. Schieffer, M.-H. Tuilier, M.-C. Hanf, C. Krembel, G. Gewinner, D. Chandesris, H. Magnan, *Phys. Rev. B* **57**, 15507 (1998).
- [304] Chin-An Chang, *J. Appl. Phys.* **68**, 4873 (1990).
- [305] R. Naik, C. Kota, J.S. Payson, G.L. Dunifer, *Phys. Rev. B* **48**, 1008 (1993).
- [306] B. Schulz, K. Baberschke, *Phys. Rev. B* **50**, 13467 (1994).
- [307] W.L. O'Brien, B.P. Tonner, *Phys. Rev. B* **49**, 15370 (1994).
- [308] G. Bochi, H.J. Hug, D.I. Paul, B. Stiefel, A. Moser, I. Parashikov, H.-J. Güntherodt, R.C. O'Handley, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1839 (1995).
- [309] C. Chappert, P. Bruno, *J. Appl. Phys.* **64**, 5736 (1988).
- [310] R. Jungblut, M.T. Johnson, J. aan de Stegge, A. Reinders, F.J.A. den Broeder, *J. Appl. Phys.* **75**, 6424 (1994).
- [311] G. Lauhoff, A. Hirohita, J.A.C. Bland, J. Lee, S. Langridge, J. Penfold, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 6707 (1999).
- [312] G. Lauhoff, C.A.F. Vaz, J.A.C. Bland, J. Lee, T. Suzuki, *Phys. Rev. B* **61**, 6805 (2000).
- [313] O. Biham, G.T. Barkema, M. Breeman, *Surf. Sci.* **324**, 47 (1995).
- [314] M. Hou, *Nucl. Instr. Meth. B* **135**, 501 (1998).
- [315] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications (1996).
- [316] M.R. Hestenes, E. Stiefel, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **49**, 409 (1952).
- [317] C. Günther, J. Vrijmoeth, R.Q. Hwang, R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 754 (1995).
- [318] H. Brune, H. Röder, C. Borragno, K. Kern, *Phys. Rev. B* **49**, 2997 (1994).
- [319] B. Holst, M. Nohlen, K. Wandelt, *Phys. Rev. B* **58**, 10195 (1998).
- [320] L.P. Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, C. Engdahl, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 754 (1993).
- [321] L. Ruan, I. Stensgaard, F. Besenbacher, E. Lægsgaard, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2963 (1993).
- [322] J.H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante, *Phys. Rev. B* **29**, 2963 (1984).
- [323] Y. Yao, T.C. Wang, *Acta Mater.* **47**, 3063 (1999).
- [324] V. Ozolins, C. Wolverton, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**, 4816 (1998).
- [325] J. Lee, G. Lauhoff, M. Tselepi, S. Hope, P. Rosenbusch, J.A.C. Bland, H.A. Dürr, G. van der Laan, J.Ph. Schillé, J.A.D. Matthew, *Phys. Rev. B* **55**, 15103 (1997).

- [326] S. Hope, J. Lee, P. Rosenbusch, G. Lauhoff, J.A.C. Bland, A. Ercole, D. Bucknall, J. Penfold, H.J. Lauter, V. Lauter, R. Cubitt, *Phys. Rev. B* **55**, 11422 (1997-I).
- [327] J.C. Hamilton, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 989 (1979).
- [328] P. Wynblatt, R.C. Ku, *Interfacial Segregation*, American Society for Metals, eds. W.C. Johnson, J.M. Blakely, Metals Park, OH (1979).
- [329] A.D. van Langeveld, H.A.C.M. Hendrickx, B.E. Nieuwenhuys, *Thin Solid Films* **109**, 179 (1973).
- [330] W.F. Egelhoff Jr., *Phys. Rev. Lett.* **50**, 587 (1983).
- [331] J.H. van der Merwe, *Progress in Surf. Sci.* **67**, 365 (2001).
- [332] J. Lee, G. Lauhoff, S. Hope, C. Daboo, J.A.C. Bland, J.Ph. Schillé, G. van der Laan, J. Penfold, *J. Appl. Phys.* **81**, 3893 (1997).
- [333] J.C. Jiménez-Saez, J. Domínguez-Vázquez, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, *XXVIII Reunión Biental de la R.S.E.F.*, Sevilla, sept. (2001).
- [334] J.C. Jiménez-Saez, J. Domínguez-Vázquez, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, *Trends in Nanotechnology 2001*, Segovia, España, sept. (2001).
- [335] J.C. Jiménez-Saez, J. Domínguez-Vázquez, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, *Nanotechnology*, en prensa (2002).
- [336] S. Rauschenback, K. Hohmuth, E. Richter, R. Grottschel, *Nucl. Instr. Meth. B* **15**, 692 (1986).
- [337] Y.-R. Jeng, J.-H. Aoh, C.-M. Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 3515 (2001).
- [338] R.J. Randler, D.M. Kolb, B.M. Ocko, I.K. Robinson, *Surf. Sci.* **447**, 187 (2000).
- [339] P.V. Serba, Yu. F. Blinov, *Nucl. Instr. Meth. B* **160**, 231 (2000).
- [340] S.M. Myers, D.M. Amos, D.K. Brice, *J. Appl. Phys.* **47**, 1812 (1976).
- [341] M. Jaraiz, dentro de *The Encyclopedia on Materials Science and Technology*, Elsevier Science, para publicar.
- [342] G.V. Kornich, G. Betz, *Nucl. Instr. Meth. B* **143**, 455 (1998).
- [343] C. Massobrio, V. Pontikis, G. Martin, *Phys. Rev. B* **41**, 10486 (1990).
- [344] R. Benedek, D.N. Seidman, C. Woodward, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2877 (2002) y referencias dentro.
- [345] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [346] H. Gades, H.M. Urbassek, *Nucl. Instr. Meth.* **69**, 232 (1992).
- [347] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran. The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, New York (1995).
- [348] R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization*, vol. 1, *Unconstrained Optimization*, John Wiley & Sons, New York (1980).